TERMODINÁMICA QUÍMICA

Manuel Criado-Sancho
José Casas-Vázquez
David Jou

Termodinámica Química

MANUEL CRIADO-SANCHO
JOSÉ CASAS-VÁZQUEZ
DAVID JOU

UNIVERSIDAD NACIONAL DE EDUCACIÓN A DISTANCIA

TERMODINÁMICA QUÍMICA

Quedan rigurosamente prohibidas, sin la autorización escrita de los titulares del Copyright, bajo las sanciones establecidas en las leyes, la reproducción total o parcial de esta obra por cualquier medio o procedimiento, comprendidos la reprografía y el tratamiento informático, y la distribución de ejemplares de ella mediante alquiler o préstamo públicos.

© *Universidad Nacional de Educación a Distancia*
Madrid 2019

www.uned.es/publicaciones

© *Manuel Criado-Sancho, José Casas-Vázquez y David Jou*

ISBN electrónico: 978-84-362-7582-7

Edición digital actualizada: octubre de 2019

ÍNDICE

PRÓLOGO A LA SEGUNDA EDICIÓN

PRÓLOGO

CAPÍTULO 1. DESCRIPCIÓN TERMODINÁMICA. CALOR Y TRABAJO
Objetivos
General
Específicos
Palabras clave
Ideas básicas
1.1. Las «reglas de juego» de la descripción termodinámica
1.2. La interacción térmica
1.3. Concepto de ecuación de estado
1.4. Proceso termodinámico
1.5. Funciones de estado y funciones de proceso
1.5.1. Termodinámica y derivadas parciales
1.5.2. Algunas propiedades de las derivadas parciales
Ejercicios de autoevaluación

CAPÍTULO 2. PRINCIPIOS DE LA TERMODINÁMICA (I)
Objetivos
General
Específicos
Palabras clave
Ideas básicas
2.1. Principio cero
2.1.1. Medida de la temperatura
2.1.2. La escala del gas ideal
2.1.3. La escala de temperatura absoluta
2.1.4. Resumen de las ideas más importantes acerca de la temperatura

2.2. Intercambios de energía como calor y trabajo
2.3. Primer principio de la Termodinámica
2.3.1. Aspectos matemáticos del primer principio
2.4. Termodinámica de un sistema simple
2.4.1. Expresión de đ*Q* en términos de *T* y *P*
2.4.2. Magnitudes mensurables
Apéndice 2A. Derivada de una función de función
Ejercicios de autoevaluación

CAPÍTULO 3. PRINCIPIOS DE LA TERMODINÁMICA (II)
Objetivos
General
Específicos
Palabras clave
Ideas básicas
3.1. Segundo principio de la Termodinámica
3.1.1. El segundo principio y los procesos adiabáticos
3.2. La entropía
3.2.1. Ley de crecimiento de la entropía
3.2.2. Dependencia de la entropía con respecto a otras variables de estado
3.3. Tercer principio de la Termodinámica
Apéndice 3A. Denominador integrante de đ*Q* para un sistema general
Apéndice 3B. Inaccesibilidad del cero absoluto
Ejercicios de autoevaluación

CAPÍTULO 4. RELACIONES ENTRE MAGNITUDES TERMODINÁMICAS
Objetivos
General
Específicos
Palabras clave
Ideas básicas
4.1. Relación entre las ecuaciones de estado térmica y calórica
4.1.1. Sistema simple cuya energía interna sólo depende de *T*

4.1.2. Relación general entre ecuación de estado térmica y energía interna para un sistema simple
4.2. Relación entre capacidades caloríficas y la ecuación de estado térmica
4.2.1. Ecuación de estado térmica de un sistema simple cuya capacidad calorífica sólo depende de la temperatura
4.2.2. Relación entre las capacidades caloríficas C_P y C_V.
4.3. Relaciones que se verifican en procesos adiabáticos
4.3.1. Procesos adiabáticos de un gas ideal
Apéndice 4A. Relación entre derivadas parciales en termodinámica
Ejercicios de autoevaluación

CAPÍTULO 5. FORMALISMO TERMODINÁMICO: REPRESENTACIONES Y FUNCIONES CARACTERÍSTICAS. CONDICIONES DE EQUILIBRIO TERMODINÁMICO
Objetivos
General
Específicos
Palabras clave
Ideas básicas
5.1. Representaciones de la energía interna y de la entropía. La ecuación fundamental
5.2. Funciones características
5.2.1. Carácter de potencial termodinámico de las funciones características
5.3. Criterios de equilibrio termodinámico
Ejercicios de autoevaluación

CAPÍTULO 6. GAS REAL PURO
Objetivos
General
Específicos
Palabras clave
Ideas básicas
6.1. Ecuación de estado de un gas

6.1.1. Ecuaciones de estado de gases cuya capacidad calorífica molar c_v sólo es función de la temperatura
6.2. Ecuación de Van der Waals
6.2.1. Ecuación de Van der Waals en términos de variables reducidas
6.2.2. Límites de estabilidad de las isotermas de Van der Waals
6.3. Diagrama *P-V-T*
6.4. Funciones termodinámicas del gas ideal
6.4.1. El gas ideal como sistema de referencia
6.5. Función actividad de un gas
6.5.1. Determinación de la actividad de un gas
Apéndice 6A. Algunas ecuaciones de estado
Apéndice 6B. Efecto Joule-Thomson
Ejercicios de autoevaluación

CAPÍTULO 7. LA COMPOSICIÓN EN EL FORMALISMO TERMODINÁMICO
Objetivos
General
Específicos
Palabras clave
Ideas básicas
7.1. La masa como variable termodinámica
7.1.1. Potencial químico de un sistema pluricomponente..
7.2. Integración de la ecuación fundamental
7.3. Propiedades molares parciales
7.3.1. Propiedades molares parciales y función de Gibbs
7.4. Expresión explícita del potencial químico
7.4.1. Potencial químico en una mezcla de gases ideales
7.5. Funciones termodinámicas de mezcla
7.6. Mezcla de gases reales
7.6.1. Actividad de un gas en una mezcla
Apéndice 7A. Un ejemplo de cómo determinar el volumen molar parcial
Ejercicios de autoevaluación

CAPÍTULO 8. SISTEMA HETEROGÉNEO. EQUILIBRIO DE FASES
Objetivos

General
Específicos
Palabras clave
Ideas básicas
8.1. Cambios de fase de una sustancia pura
8.1.1. Variación de □y con la temperatura
8.2. ¿Cómo es la curva de equilibrio de fases? Ecuación de Clapeyron
8.2.1. Ecuación de Clapeyron para un equilibrio gas-fase condensada
8.2.2. Ecuación de Clapeyron para un equilibrio entre fases sólidas
8.3. Diagrama de fases de una sustancia pura
8.4. Sistema heterogéneo pluricomponente
Ejercicios de autoevaluación

Capítulo 9. La disolución ideal
Objetivos
General
Específicos
Palabras clave
Ideas básicas
9.1. Qué se entiende por disolución
9.2. Disolución ideal
9.3. Diagrama líquido-gas de un sistema binario ideal
9.3.1. Curvas de equilibrio presión-composición
9.3.2. Curvas de equilibrio temperatura-composición
9.4. Equilibrio entre dos fases ideales
9.4.1. Saturación de soluto
9.4.2. Descenso crioscópico
9.4.3. Aumento del punto de ebullición
9.5. Presión osmótica
Ejercicios de autoevaluación

Capítulo 10. La disolución real
Objetivos
General
Específicos

Palabras clave
Ideas básicas
10.1. Desaparece la idealidad: aparecen los coeficientes de actividad
10.1.1. Disolución cuyo soluto es un líquido volátil
10.1.2. Disolución cuyo soluto es un gas
10.1.3. Disolución cuyo soluto no es volátil
10.2. Actividad de un componente en una disolución
10.3. Cómo relacionar coeficientes de actividad mediante la relación de Gibbs-Duhem
10.3.1. Cómo determinar la actividad del soluto a partir de la del disolvente
10.4. Funciones de mezcla y de exceso
Apéndice 10A. El coeficiente osmótico
Ejercicios de autoevaluación

CAPÍTULO 11. SISTEMAS REACCIONANTES
Objetivos
General
Específicos
Palabras clave
Ideas básicas
11.1. El balance inherente a toda reacción química
11.2. Concepto de magnitud de reacción
11.3. Equilibrio químico
11.3.1. Conclusiones que pueden extraerse de las condiciones de equilibrio químico
11.3.2. Dependencia de la constante de equilibrio con la temperatura
11.4. Combinación de reacciones
11.4.1. Reacción de formación
11.5. Estudio de algunos tipos de reacciones
Ejercicios de autoevaluación

CAPÍTULO 12. EQUILIBRIO Y ESTABILIDAD EN TERMODINÁMICA
Objetivos

General
Específicos
Palabras clave
Ideas básicas
12.1. Condiciones de estabilidad en Termodinámica
12.2. Acerca de la geometría de la superfice $U = U(S,V)$
12.3. El equilibrio crítico
12.4. Criterios de estabilidad en términos de la función de Helmoltz
12.5. Criterios de estabilidad en términos de la función de Gibbs
12.6. Criterios de estabilidad termodinámica para un sistema pluricomponente
Apéndice 12A. Variaciones que experimenta una función de n variables
Ejercicios de autoevaluación

SOLUCIONARIO

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Aquí podrá encontrar información adicional y actualizada de esta publ icación

PRÓLOGO A LA SEGUNDA EDICIÓN

Si no sabe el porqué es posible deslizarse sobre hielo y por qué no sobre hielo seco; si no puede predecir cuánto dióxido de carbono puede retirarse de la atmósfera por disolución en el agua de mar; y, si no sabe cómo predecir si ocurre una reacción química de forma espontánea; con este libro, lector, podrá aprender cómo responder a todo esto y más, y podrá agradecerles a los autores la claridad de su exposición.

Este manual universitario está dirigido tanto a los estudiantes del Grado en Química de la UNED, como a todos aquellos lectores interesados en el aprendizaje de la Termodinámica Química. Para ello los autores han cuidado que el texto sea una buena guía que acompañe al esfuerzo en el estudio autónomo. Por este motivo el lector encontrará una estructura consistente en cada tema de los expuestos que anticipa su estructura expositiva, sus conceptos principales y los objetivos generales y específicos que los autores han querido destacar. Además, encontrará una presentación ordenada del contenido fundamental de un curso universitario sobre Termodinámica Química, ilustrado con multitud de ejemplos resueltos, y una serie de ejercicios propuestos cuya solución se encuentra al final de la obra para su autoevaluación.

En este texto los autores presentan los contenidos fundamentales de la materia desde una perspectiva pedagógica constructivista partiendo desde los principios termodinámicos hasta la descripción termodinámica de la reacción química, en un recorrido secuencial y racional que incluye los aspectos fundamentales de la descripción de las fases, del potencial químico y del equilibrio químico. A diferencia de textos previamente editados, este manual está especialmente preparado para afrontar el estudio de la Termodinámica Química a través de la metodología de enseñanza a distancia, y enmarcado en el modelo universitario actual del Espacio Europeo de Educación Superior, contribuyendo así con los objetivos fundacionales de la UNED, *facilitar el acceso a la enseñanza universitaria y la continuidad de sus estudios a todas las personas capacitadas para seguir estudios superiores*.

Dentro de la estructura del título de Grado en Química de la UNED, la Termodinámica Química se localiza inmediatamente después de la adquisición de los conocimientos de formación básica debido a que la adquisición de sus competencias y el conocimiento de sus contenidos son clave para poder abordar con éxito otras materias de cursos superiores. Pero más importante aún que los propios conocimientos en sí, como los mismos autores manifiestan, es que el curso a través de este manual potenciará el hábito de razonar del estudiante mediante la *ejercitación de secuencias lógico-deductivas que permitan el tránsito generalización-particularización en uno y otro sentido*, que le será imprescindible en su formación científica, de manera que el alumno pueda abordar el comportamiento macroscópico de la materia, describir un sistema a través de sus propiedades intensivas y extensivas, entender y describir procesos químicos en equilibrio y predecir sus variables fundamentales.

Esta obra es el resultado del trabajo de tres experimentados docentes e investigadores del área, los profesores J. Casas-Vázquez y D. Jou, ambos catedráticos de Física de la Universidad Autónoma de Barcelona, y el profesor M. Criado-Sancho, catedrático de Química Física de la Universidad Nacional de Educación a Distancia, UNED. Tanto sus trayectorias científicas como la extensa experiencia docente universitaria acumulada, en universidades presenciales y con metodología a distancia, avalan la solvencia del contenido de la obra.

Cuando el profesor Criado-Sancho me invitó a redactar este prólogo me pidió que compartiera mi experiencia personal con el fin de mostrar un punto de vista que fuera complementario a la visión de los autores de la obra, la observación de la misma como el estudiante que fui. Dada la amistad y el respeto que le profeso no he podido negarme y ahora excuso mis limitaciones. Para ello, permíteme lector comentar metafóricamente aquella etapa, como otro hijo de Laertes, que requirió ingenio, voluntad y esfuerzo para sortear las pruebas del camino y alcanzar mi propia Ítaca. Aquel itinerario que hace años tuve la fortuna de seguir por esta misma ruta, en sus mismas condiciones, y confesar que aquellos esfuerzos me han sido Virgilios y brújula «por una selva oscura, porque la recta vía era perdida» cuando me especialicé en otra área.

Al escribir estas líneas he recordado mi viaje por la asignatura con los ojos de un Ismael que agradece la cortesía de la claridad en un manual uni-

versitario, y ha vuelto a mí la primera imagen que un día encontré de la termodinámica como eco de la ilustración, del triunfo de la razón, como recordatorio de los principios que recogen el funcionamiento del mundo, como parte de ese reloj suizo que conocemos como física clásica en el que se apoyan otras ramas del saber con la agradable sensación de seguridad de su formalismo, pero también como la racional aplicación en sistemas químicos donde se afrontaban la fenomenología y la transformación de la materia. Con los años descubrí que para mi área, la Ingeniería Química, buena parte de sus enseñanzas, como las ecuaciones de estado, el criterio de espontaneidad, las actividades y los sistemas de equilibrio y no-equilibrio resultan ser herramientas imprescindibles. Al revisar esta nueva obra, me he vuelto a encontrar en un diálogo, con las conversaciones entre autores y lectores que propician los libros, que no entiende de distancias. Y he podido constatar cómo aquellas lecturas que traían los ecos de Carnot, Helmholtz, Thomson, Clausius, Boltzmann, Gibbs ahora son de nuevo visitadas cuando, en este siglo XXI, en el que la energía vuelve a ser un tema capital para la supervivencia y el desarrollo. Ahora que nos adentramos en el mundo nanoscópico, y volvemos a caminar por «círculos» que aquellos sortearon, volvemos a plantearnos la definición de temperatura a nanoescala y de las relaciones de las propiedades macroscópicas del sistema y de las propiedades locales.

Por todo lo anterior, observando el plan de obra, tanto en cuanto a los contenidos como a su estructura expositiva, debido al prestigio de los autores y atendiendo a mi experiencia previa solo puedo esperar que este manual le sea francamente útil y que, al finalizar este curso de Termodinámica Química siguiendo las enseñanzas expuestas, trabajando conceptos y problemas, la aportación de esta obra a su formación científica será una contribución importante.

Jesús Álvarez Rodríguez

Marzo de 2019

PRÓLOGO

Al presentar esta asignatura inserta en los estudios del Grado de Química, no conviene perder de vista que, aunque la Química es una ciencia experimental que estudia la preparación, composición, estructura y transformaciones de los cuerpos, su propio carácter de ciencia implica que tal estudio ha de ir más allá de la mera clasificación de hechos experimentales y debe articular el conocimiento empírico y la capacidad inductivo-deductiva inherente a la mente humana. Una ciencia de la Naturaleza no consiste en una mera acumulación de datos o saberes yuxtapuestos, sino que combina dos praxis bien definidas: adquisición de información experimental y utilización de herramientas teóricas, que satisfagan el doble objetivo de *explicar* lo que se observa y *predecir* comportamientos. Por otra parte, entre los aspectos más significativos que deben de resaltarse en la Química están su extensión y grado de realismo; en consecuencia, su estudio (como el de toda realidad compleja) requiere un proceso de *modelización* que exige no sólo delimitar una porción del mundo físico (el sistema), sino también recurrir a simplificaciones drásticas, ignorando muchas propiedades y efectos, y que nos permitan centrarnos en lo más esencial del aspecto a describir.

Dentro del universo de la Química, hay lugar para una metodología de trabajo que permite llevar a cabo el estudio teórico, general y cuantitativo de los fenómenos químicos e, incorporando herramientas de la Física, construir un edificio conceptual que justifica y predice observaciones experimentales. Lo anterior conforma una parte de la Química, denominada la *Química Física*, cuyas bases teóricas se fundamentan en dos modalidades interpretativas bien diferenciadas; una de ellas explica las propiedades del sistema a partir del comportamiento microscópico de sus constituyentes (lo que exige el empleo de la Mecánica Cuántica), en tanto que la otra consiste en una descripción estrictamente macroscópica basada en la Termodinámica. Asimismo, puede llevarse a cabo la síntesis de las dos metodologías anteriores mediante la Mecánica Estadística, que aporta las

reglas de juego inherentes a la naturaleza estadística del problema mecánico en el que interviene un número grande de cuerpos.

Cualquiera que consulte textos de Química Física puede constatar, que si bien existe unanimidad al incorporar las metodologías citadas, no la hay al establecer en qué orden se presentan; no es intención de los autores tomar partido por una u otra opción, pero sí parece obligada una reflexión que va más allá de meras opciones didácticas. En principio, cabe pensar en interpretar y predecir de forma completa el comportamiento de cualquier sistema macroscópico tan solo a partir de cómo se comportan sus constituyentes fundamentales; esta línea de pensamiento se remonta a Demócrito, sintoniza con el pensamiento de Newton y encuentra en Einstein un firme defensor de la visión *reduccionista*, según la cual todo el universo puede interpretarse mediante un proceso deductivo a partir de leyes universales. El hecho de que los libros de Química Física reserven espacios bien diferenciados para el tratamiento atómico-molecular de la materia (que bien pudiera vincularse a un planteamiento reduccionista), por una parte y por otra para su estudio termodinámico, ponen de manifiesto que, de forma tácita, los químicos atisban la insuficiencia de un tratamiento *solo* basado en la Mecánica Cuántica. El premio Nobel de Física en 1977, P. W. Anderson, publicó un artículo[1] en el cual, recurre a la frase «Más es diferente» para explicitar que el aumento de escala y complejidad de un sistema supone un cambio cualitativo que no permite considerar su comportamiento como mera extrapolación de las propiedades de unas pocas partículas, lo que en definitiva impide explicar el sistema en términos de sus constituyentes. Asimismo, de acuerdo con Anderson, cabe establecer una jerarquía en la cual una ciencia más compleja, si bien es compatible con los principios y métodos de otra menos compleja, requiere de leyes emergentes propias.

Llegados a este punto es cuando hace su entrada en escena la *Termodinámica Química*. Considerada como asignatura, podría presentarse como la aplicación de los principios y métodos de la Termodinámica a sistemas químicos y, al igual que cualquier modelo de la realidad, se construye como una formulación conceptual que integra reglas y ecuaciones de carácter matemático vinculadas con datos experimentales.

---

[1] Anderson, P. W., «More is Different» *Science* **177**, 393-396 (1972).

Si nos preguntamos por los aspectos de la Termodinámica que parecen más importantes para resaltar aquí y ahora, habría que explicitar que omite cualquier referencia a la estructura microscópica del sistema, a su geometría y a su evolución temporal (si de acuerdo con Popper, la Física se asocia con el arte de la «supersimplificación sistemática», no puede negarse a la Termodinámica el éxito de eliminar al espacio y al tiempo de su descripción). Al igual que cualquier otra teoría, su génesis se basa en la «comprensión inspirada por el material empírico, una comprensión que siguiendo a Platón, la consideramos como el establecimiento de una aproximación congruente entre las imágenes internas y los objetos exteriores y su comportamiento»[2].

Cualquier aproximación a una ciencia, permite percibir dos caras de una misma moneda: por una parte, las ideas (conceptos) que le son inherentes y por otra, las aplicaciones a que puede dar lugar. Conciliar en un libro de texto los contenidos y las aplicaciones, es un dilema cuya solución no es ni única ni sencilla, como tampoco lo es presentarlo con un lenguaje que armonice lo que se ha dado en llamar «sentido físico» con el formalismo matemático y que, en palabras de Pauli[3] , exige que el espíritu humano sea capaz de crear ideas que se adapten de alguna forma a los objetos externos que nos expresan a través de nuestros sentidos, datos que actúan a modo de testigos de la materia o de la energía en el sentido de la física. Aunque es innegable que adquirimos de forma espontánea una percepción de la realidad, nuestra descripción la llevaremos a cabo en los términos que elijamos, ya que la adaptación de la mente al hecho científico no es una actividad ajena a la interacción con la realidad social, sino sometida a una neta «contaminación ambiental» a la que no son ajenos los medios de comunicación[4]; aunque, en el contexto del pensamiento postmoderno el elemento que más puede interferir en un proceso de aprendizaje es la conjunción de sentimiento, creencia e intuición[5]. De todas las maneras, no ha de perderse de vista que el presunto antagonismo matemática-sentido físico tiene mucho de discusión bizantina, ya que la Matemática no solo es lenguaje objetivo, sino elemento modelador de la mente y de formación de

---

[2] Pauli, W., *Escritos sobre Física y Filosofía*, Debate, Madrid (1996), pág. 160.

[3] Pauli, W., obra citada, pág. 37.

[4] Elías, C., *La razón estrangulada*, Debate, Madrid (2008).

[5] Fishman, L. «Feelings and beliefs», *Annals of the New York Academy of Sciences*, 775, 87-95 (1996).

conciencia científica, y se convierte en el único nexo que perdura en las ciencias de la Naturaleza, una vez que su grado de desarrollo es tal que tanto sus metodologías como sus contenidos devienen totalmente específicos y por ello dispares.

Una vez contextualizado el papel de la Termodinámica Química en el panorama del pensamiento científico, descendemos a comentar aspectos particulares del presente libro. En primer lugar, sus contenidos proporcionan la información básica imprescindible para poder abordar los problemas químicos más comunes (se han excluido los relacionados con sistemas electroquímicos) y, aun tratándose de una obra introductoria, se indican las fuentes bibliográficas originales (cuya consulta no es estrictamente necesaria para seguir el curso) incluyendo en el texto breves comentarios acerca de la referencia citada; por ello, los autores consideramos que no procede incorporar una «bibliografía comentada», ya que desde un punto de vista metodológico ello supondría desvincular las referencias del contexto general de la obra.

Esta obra es básicamente autosuficiente, aunque considerando su carácter introductorio hemos omitido contenidos y herramientas teóricas (sobre todo relacionados con el estudio del equilibrio, la estabilidad y los procesos irreversibles) que sí figuran en otros libros publicados por los autores[6,7]. Asimismo, se incluyen diferentes Apéndices a final de capítulo en los que se recogen elementos de carácter más formal o especializado que podrían dificultar el estudio de aquellos aspectos más fundamentales que se incluyen en el capítulo. De todos modos, se hace especial énfasis en que lo que aquí se escribe no es ni un epígono, ni una maqueta de libros previos, sino un texto específicamente adaptado al Espacio Europeo de Educación Superior (EEES).

Asimismo, se han incluido ejercicios resueltos intercalados en el texto y otros propuestos a final de capítulo (cuyas soluciones se dan al final del libro). Como norma general, se recomienda al lector que trate de resolver los ejercicios a medida que se los vaya encontrando y sólo una vez estudiado el capítulo proceda a realizar los ejercicios de autoevaluación.

---

[6] Criado-Sancho, M. y Casas-Vázquez, J., *Termodinámica Química y de los Procesos Irreversibles* (2.ª ed.), Pearson, Madrid (2004).

[7] Lebon, G., Jou, D. y Casas-Vázquez, J., *Understanding Non-equilibrium Thermodynamics*, Springer, Berlin (2008).

Deseamos al lector que el libro le resulte útil para el aprendizaje, que la expresión de las ideas y conceptos le parezcan claras, que la estructura general de la Termodinámica se le manifieste con suficiente atractivo. Y que sepa que, más allá de un saber clásico y un instrumento útil y ampliamente utilizado en muchas ramas de la ciencia, la Termodinámica está a su vez en marcha, con nuevos problemas surgidos de la tecnología, de la Biología, de la Cosmología, de la teoría del transporte de calor y de masa, que inspiran nuevas formulaciones y refinamientos de algunos de sus conceptos básicos.

Manuel Criado-Sancho
José Casas-Vázquez
David Jou

Madrid-Bellaterra, enero, 2011

Capítulo 1

Descripción Termodinámica. Calor y trabajo

1.1. Las «reglas de juego» de la descripción termodinámica.
1.2. La interacción térmica.
1.3. Concepto de ecuación de estado.
1.4. Proceso termodinámico.
1.5. Funciones de estado y funciones de proceso.
    1.5.1. Termodinámica y derivadas parciales.
    1.5.2. Algunas propiedades de las derivadas parciales.

OBJETIVOS

General

Establecer los conceptos básicos que conforman la Termodinámica como herramienta de descripción de la Naturaleza.

Específicos

1. Enumerar las características de los sistemas que estudia la Termodinámica.
2. Introducir los conceptos de variable de estado y número de grados de libertad.
3. Expresar los intercambios de energía en términos de fuerzas y desplazamientos generalizados.
4. Poner de manifiesto la existencia de la *interacción térmica*.
5. Establecer qué se entiende por *ecuación de estado*.
6. Introducir el concepto de proceso termodinámico.
7. Incorporar las derivadas parciales como herramienta de la Termodinámica.

PALABRAS CLAVE

Variable de estado	Sistema cerrado
Variables de estado independientes	Interacción térmica
Número de grados de libertad	Calor
Energía	Proceso adiabático
Trabajo	Proceso reversible
Fuerza generalizada	Proceso irreversible
Desplazamiento generalizado	Ecuación de estado
Magnitud intensiva	Función de proceso
Magnitud extensiva	Derivada parcial
Sistema aislado	Diferencial exacta
Sistema abierto	Diferencial inexacta

IDEAS BÁSICAS

Tal vez, la forma más elemental de perfilar las señas de identidad de una ciencia se encierre en la respuesta a dos preguntas: la primera, qué estudia y la segunda, cómo lo estudia. En el caso de la Termodinámica de equilibrio[1] el objeto de estudio son porciones bien delimitadas del mundo físico o modelos definidos por propiedades de las que se suponen dotados [J. Biel (1997)] que reciben la denominación de *sistema*, cuando se imponen las restricciones siguientes:

1. Han de constar de un gran número de entidades, tales como átomos, moléculas o iones (del orden del número de Avogadro).
2. Se acepta que el universo está dividido en dos partes bien diferenciadas. Una de ellas es el propio sistema, en tanto que el resto (es decir, lo que queda fuera) recibe el nombre de *medio* o *exterior*.
3. Se omite considerar la geometría, tanto del sistema como del exterior, y no se introduce ninguna hipótesis acerca de la estructura a nivel atómico o molecular.

[1] Los lectores interesados en los procesos de no equilibrio pueden consultar [Lebon, Jou y Casas-Vázquez (2008)], en cuyo Capítulo 1 también se lleva a cabo una breve introducción a la termodinámica de sistemas en equilibrio.

4. Solo se describen situaciones de equilibrio, entendiendo por tales aquellas en las que el sistema es homogéneo y estacionario (es decir, sus propiedades no varían de un elemento de volumen a otro del sistema ni en el transcurso del tiempo) y no existe ningún tipo de flujo debido a la acción de causas externas.

La respuesta a cómo estudia la Termodinámica[2] un sistema, puede resumirse en la premisa de que, aunque éste posea multitud de propiedades (volumen, masa, índice de refracción, coeficiente de dilatación, etc.), su descripción requiere especificar los valores de solo un número reducido de magnitudes, a las que se denomina *variables de estado independientes*. La hipótesis que acaba de enunciarse implica que otras propiedades del sistema han de poder expresarse como función de las variables de estado independientes, aunque previamente exige establecer el número y naturaleza de las variables independientes que se adoptan a la hora de especificar el estado de un sistema.

1.1. Las «reglas de juego» de la descripción termodinámica

De acuerdo con lo que acaba de exponerse, el formalismo de la Termodinámica se basa (aunque rara vez se explicite de forma detallada en los textos) en los siguientes *axiomas*:

A1. Cada sistema posee un número de grados de libertad L y su *estado* termodinámico queda definido al conocer los valores de L variables independientes.

A2. Es posible elegir diferentes conjuntos de variables de estado independientes.

A3. Cualquier propiedad del sistema puede expresarse como una función matemática de L variables de estado independientes.

A4. El número de grados de libertad L de cualquier sistema coincide con el número de todas las interacciones que es capaz de experimentar.

[2] En lo que sigue se emplea el término Termodinámica como la parte de esta ciencia aplicada a situaciones de equilibrio.

Al hablar de un conjunto de variables de estado, el carácter de independientes está asociado con la idea intuitiva de que, al actuar sobre el sistema, el experimentador pueda fijar a su arbitrio los valores de esas magnitudes físicas. Esto puede entenderse más fácilmente si se considera un caso concreto; a tal efecto, puede imaginarse como sistema un gas encerrado en un cilindro provisto de émbolo, situación esquematizada en la Figura 1.1 (donde se deja perfectamente claro que el sistema solo es el gas, no el conjunto de gas, cilindro, émbolo, etc.). Resulta inmediato que el experimentador puede fijar «a su antojo» el valor del volumen V o de la presión P, pero no las dos a la vez, lo que pone de manifiesto que sólo puede considerarse como independiente una de ellas, aunque, en principio, puede asignarse tanto a V como a P el papel de variable independiente (tal como se propone en el axioma A2). Asimismo, resulta inmediato que una forma de *especificar el estado* del sistema puede ser representar gráficamente los valores del volumen y la presión en un diagrama P-V, lo cual pone de manifiesto la existencia de una correspondencia entre estados termodinámicos y puntos del espacio $\Re^2$ tal como la mostrada en el diagrama de la Figura 1.1.

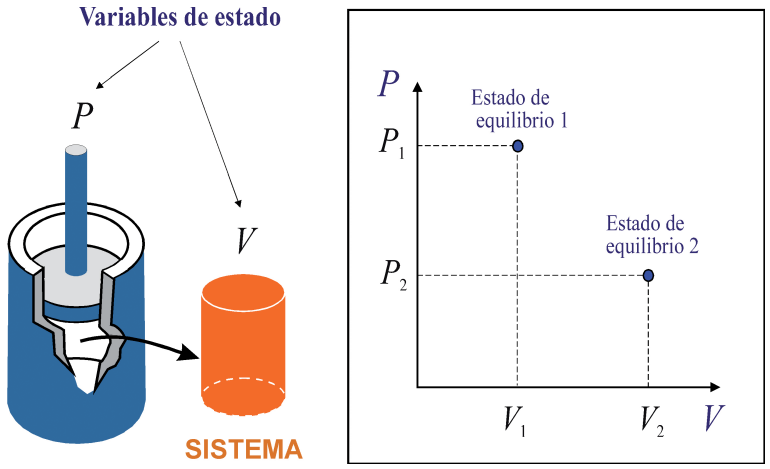

Figura 1.1. Variables de estado de un fluido y su representación en un diagrama presión-volumen.

Por otra parte, al considerar modificaciones del volumen del sistema debidas a cambios de presión, se está aceptando que el experimentador actúa sobre el gas, lo que en términos más formales se expresa diciendo que el sistema experimenta una acción exterior, a la que se denomina *fuerza* (en

este caso la presión[3]), que provoca un efecto, al que se denomina *desplazamiento* (en este caso la variación de volumen). Asimismo, la interacción del sistema con el medio que lo rodea viene acompañada en este caso por un trabajo de compresión, asociado con la aplicación de una presión exterior $P^{(\mathrm{ext})}$, que tal y como se esquematiza en la Figura 1.2, se aplica sobre una superficie de área A (siendo $\boldsymbol{n}$ el vector unitario normal a la superficie) e implica que sobre el sistema se ha de ejercer la fuerza $\boldsymbol{F} = -P^{(\mathrm{ext})}A\boldsymbol{n}$ para dar lugar al desplazamiento $\mathrm{d}\boldsymbol{l}$. Por consiguiente la energía empleada en la compresión viene dada por el trabajo

$$đW = \boldsymbol{F} \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{l} = -P^{(\mathrm{ext})}A\boldsymbol{n} \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{l} = P^{(\mathrm{ext})}A\mathrm{d}l = -P^{(\mathrm{ext})}\mathrm{d}V \qquad (1.1a)$$

que, en el supuesto de que la presión aplicada difiera en un término diferencial de la presión «propia» del sistema en equilibrio, conduce al resultado

$$đW = -P^{(\mathrm{ext})}\mathrm{d}V = -(P + \delta P)\mathrm{d}V = -P\mathrm{d}V \qquad (1.1b)$$

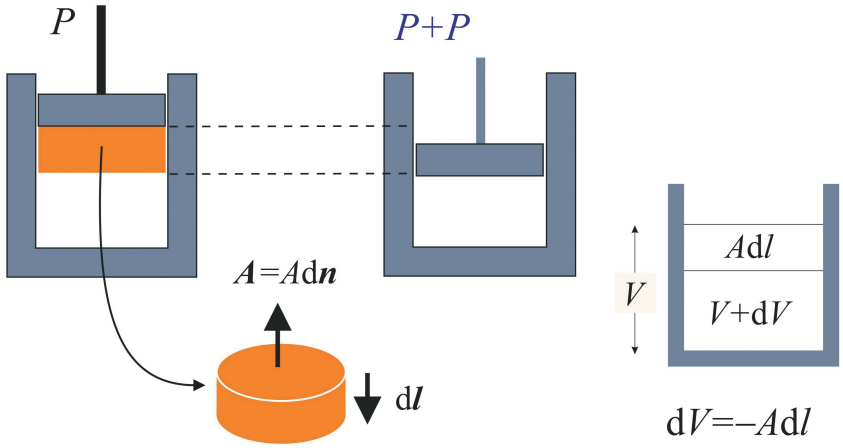

Figura 1.2. Esquema para estudiar el trabajo de compresión de un gas confinado en un recinto provisto de émbolo.

Nótese que aunque para obtener los resultados anteriores se parte de la definición del trabajo como producto de una fuerza por un desplazamiento ($\boldsymbol{F} \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{l}$), la última igualdad en (1.1b) pone de manifiesto que

[3] Nótese que la presión es una magnitud que no tiene dimensiones de fuerza. Sin embargo, en Termodinámica se utilizará el término *fuerza generalizada* para la causa de una acción sobre el sistema.

$$đW = -P\mathrm{d}V \tag{1.2}$$

De esta expresión pueden extraerse algunas conclusiones: la primera de ellas, que el trabajo asociado con la interacción que sufre el sistema viene dado por el producto de una «causa» (la presión) y un «efecto» (la variación de volumen), pero asimismo, resalta la diferencia cualitativa entre *variable intensiva* y *variable extensiva* que existe entre la presión y el volumen; con relación a estos conceptos, conviene definir:

Variable* (*o magnitud*) *intensiva. Es aquella cuyo valor no depende del tamaño del sistema (tal es el caso de la presión).

Variable* (*o magnitud*) *extensiva. Es aquella cuyo valor en un sistema es la suma de los valores que posee en cada una de las partes en que pueda dividirse al sistema (por ejemplo, son variables extensivas el volumen, la masa y la energía).

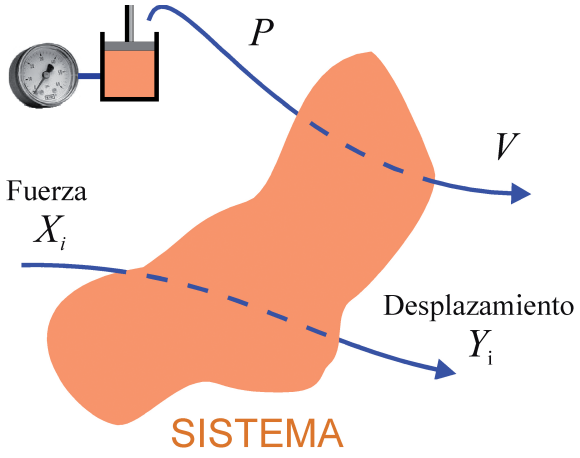

Figura 1.3. Fuerzas y desplazamientos generalizados en un sistema arbitrario.

No es preciso recurrir a ninguna consideración termodinámica, para generalizar las conclusiones extraídas de la ecuación (1.2) haciéndolas extensivas a cualquier sistema que interacciona con el exterior (tal y como se esquematiza en la Figura 1.3), de tal modo que al experimentar un determinado efecto (mecánico, electromagnético, químico, etc.), tiene lugar la modificación del valor de cierta magnitud extensiva Y_i (a la que se denomina *desplazamiento generalizado*) que puede asociarse con cierta magnitud

intensiva denominada *fuerza generalizada* X_i. Así, de acuerdo con lo anterior, pueden considerarse los trabajos indicados en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1

Trabajo	Fuerza	Desplazamiento	đ*W*
Compresión	Presión	Volumen	$-P\mathrm{d}V$
Mecánico	Tensión mecánica	Longitud	$J\mathrm{d}L$
Superficial	Tensión superficial	Área	$\gamma\mathrm{d}A$
Eléctrico	Diferencial de potencial	Carga eléctrica	$\mathcal{V}\mathrm{d}q$
Magnético[4]	Campo magnético	Momento magnético	$\mu_0\,\mathcal{H}\cdot\mathrm{d}\mathcal{M}$

Por consiguiente, para un sistema susceptible de experimentar m tipos de interacción, los diferentes trabajos involucrados en cambios infinitesimales de los desplazamientos ($đW_i = X_i\mathrm{d}Y_i$) están asociados con la variación de energía[5]

$$đW = \sum_{i=1}^{m} X_i^{(\mathrm{ext})}\mathrm{d}Y_i \tag{1.3a}$$

donde con la notación $X_i^{(\mathrm{ext})}$ se hace referencia a que la fuerza es un efecto exterior aplicado al sistema. Como situación límite puede considerarse que $X_i^{(\mathrm{ext})}$ difiere infinitesimalmente del valor que la variable X_i posee en el sistema en equilibrio (es decir, $X_i^{(\mathrm{ext})} = X_i + \mathrm{d}X_i$), de tal modo que (1.3a) adopta la nueva expresión

$$đW = \sum_{i=1}^{m} X_i^{(\mathrm{ext})}\mathrm{d}Y_i = \sum_{i=1}^{m}\left(X_i + \mathrm{d}X_i\right)\mathrm{d}Y_i = \sum_{i=1}^{m} X_i\mathrm{d}Y_i + \sum_{i=1}^{m} X_i\mathrm{d}X_i\mathrm{d}Y_i \tag{1.3b}$$

que al despreciar los términos $X_i\mathrm{d}X_i\mathrm{d}Y_i$, conduce al resultado

$$đW = \sum_{i=1}^{m} X_i\mathrm{d}Y_i \tag{1.4}$$

---

[4] La deducción de la expresión de đ*W* puede consultarse en [Criado-Sancho y Casas-Vázquez (2004), pág. 55].

[5] Las dimensiones de las fuerzas y desplazamientos generalizados deben ser tales que su producto posea dimensiones de energía.

a la que se hará referencia como trabajo asociado con una *transformación reversible* infinitesimal.

1.2. La interacción térmica

Los resultados que se recogen en la Tabla 1.1 no se basan en ningún argumento que sea ajeno a la Mecánica o al Electromagnetismo, por lo que la primera pregunta que se plantea es acerca de qué papel interpreta la Termodinámica en la obra que se viene representando. La entrada en escena de la Termodinámica está indisolublemente unida con el problema de precisar cuántos *grados de libertad* posee un sistema. Aceptado que L coincide con el número de efectos que es susceptible de experimentar el sistema (modificación del volumen, de la superficie, de la carga eléctrica, etc.), cabría pensar en la identificación $L = m$; sin embargo, va a demostrarse que tal identificación no es correcta y para ello puede razonarse sobre sencillos experimentos que se describen a continuación.

Puesto que se está considerando la interacción del sistema con el exterior, podemos preguntarnos si un sistema puede «ignorar» lo que ocurre en sus alrededores; esta consideración permite introducir la definición de un determinado sistema.

Sistema aislado. Es aquel que no experimenta ningún tipo de interacción con el exterior.

Resulta evidente que una condición necesaria (pero en modo alguno suficiente) para que un sistema sea aislado es que esté a salvo de cualquier acción externa ejercida por el experimentador, lo cual equivale a exigir que no se efectúe ningún trabajo. Sin embargo, al igual que los seres humanos percibimos el entorno que nos rodea, no sólo porque nos empujen los pasajeros del metro (trabajo de compresión), sino por otras sensaciones tales como el frio o el calor, cuyo efecto puede atenuarse (e incluso eliminarse) interponiendo entre nuestra piel y el medio ambiente determinados materiales, que denominamos *aislantes* (lana, corcho, espuma de poliestireno, etc.), cabe pensar que para que un sistema pueda «ignorar lo que pasa fuera», no solo es preciso que se verifique $đW = 0$, sino que también debe estar separado del exterior por un material *aislante*, del mismo tipo que los que usamos para protegernos del frío y del calor al que denominaremos *aislante térmico*.

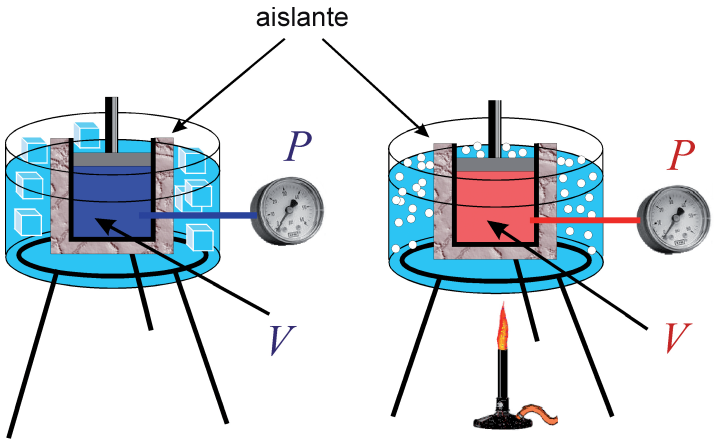

Figura 1.4. Experimentos en que un sistema rodeado de aislante térmico se somete a compresión en dos entornos diferentes.

Acorde con lo que acaba de exponerse, pueden diseñarse experimentos utilizando dispositivos como los que se esquematizan en la Figura 1.4; así, se consideran como sistemas dos masas iguales de un mismo gas confinadas en sendos cilindros provistos de émbolo, rodeados de aislante térmico, uno de los cuales se sumerge en un baño de agua y hielo y el otro en agua en ebullición. Según se estableció previamente, los estados de equilibrio del gas vienen definidos por parejas (P, V), existiendo una correspondencia biunívoca entre estados de equilibrio termodinámico y puntos del plano P-V (ver Figura 1.2). Para cada uno de los sistemas se fija el mismo valor del volumen V_1 y se espera a que se alcance el equilibrio (lo que ocurre cuando la lectura en el manómetro se estabiliza en el valor P_1). Seguidamente, se comprimen ambos gases, se espera a que se alcancen los nuevos estados de equilibrio y se anotan los respectivos valores (P,V), proceso que se repite las veces que se estime conveniente.

Cuando se representan en un diagrama P-V los resultados anteriores, se obtiene una representación gráfica como la mostrada en la Figura 1.5; en ella los círculos azules corresponden al gas sumergido en agua y hielo, en tanto que los rojos corresponden al que está sumergido en agua en ebullición. La primera conclusión que se extrae de la Figura 1.5 es que la presión y el volumen de los dos gases están relacionados por la misma ecuación $P = P(V)$, lo que pone de manifiesto que ambos sistemas «ignoran» en qué entorno físico están insertos. Por otra parte, la representación gráfica de la

función $P(V)$ constituye el lugar geométrico de estados de equilibrio compatibles con el proceso en el que el gas se comprime en condiciones de aislamiento térmico.

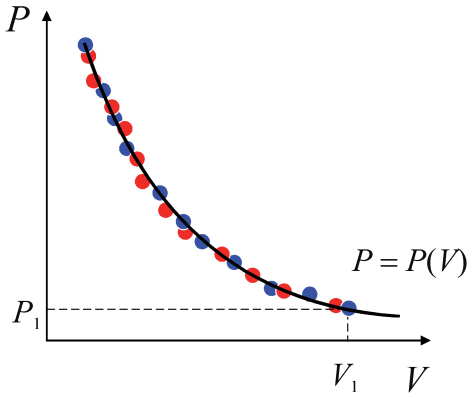

Figura 1.5. Representación en un diagrama presión-volumen de los resultados experimentales obtenidos en los experimentos mostrados en la Figura 1.4.

Proceso adiabático. Se denomina así a cualquier transformación en que se modifica el estado de un sistema en condiciones de aislamiento térmico.

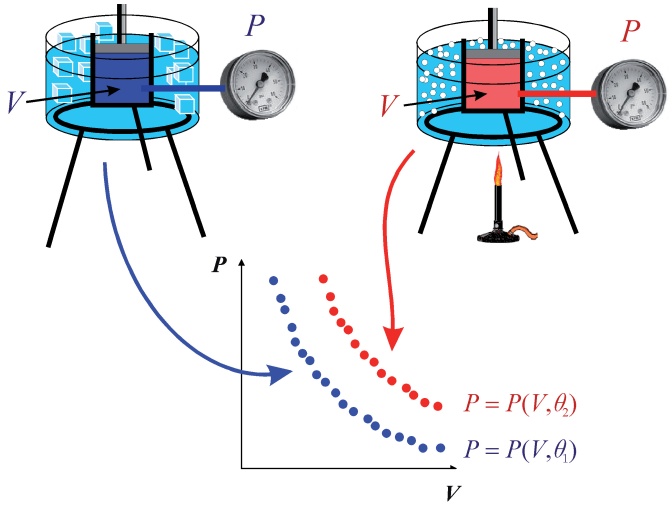

Figura 1.6. Experimentos en que un sistema en contacto con entornos diferentes se somete a compresión. En la parte inferior se representan los resultados en un diagrama presión-volumen.

Cuando se elimina el aislante y se repiten las operaciones antes descritas, la primera conclusión que se extrae es que existe una interacción entre el sistema y su entorno (*interacción térmica*), ya que los resultados son distintos dependiendo de que el gas esté en contacto con un entorno frío o uno caliente, tal y como se pone de manifiesto en la Figura 1.6. En consecuencia, al poner el sistema en contacto térmico con entornos diferentes se modifica su estado de equilibrio, dando lugar a una evolución que culmina en un estado de equilibrio distinto del inicial. Asimismo, el examen del diagrama *P-V* mostrado en la Figura 1.6 pone de manifiesto la existencia de una relación funcional del tipo $P = P(V,\theta)$. Formalmente θ constituye un parámetro que «etiqueta» las curvas obtenidas a partir del contacto térmico con entornos diferentes; sin embargo, de acuerdo con el axioma A3, estaríamos ante una ecuación que expresa el valor de la presión como función del volumen y de una nueva variable de estado θ asociada con la interacción térmica entre el sistema y su entorno. Aparte de poner de manifiesto la existencia de la interacción térmica, en los experimentos anteriores se consideran de forma tácita algunos conceptos básicos; así, el sistema está constituido por una masa de gas que no sufre variación, lo cual, ciertamente, no sucede en todos los sistemas (y menos en los de interés químico). Por consiguiente, tanto lo admitido de forma implícita en los experimentos considerados, como la última conclusión extraída, permiten establecer las definiciones siguientes:

Sistema abierto. Es aquel que puede intercambiar materia con el exterior.

Sistema cerrado. Es aquel que no puede intercambiar materia con el exterior, aunque sí puede intercambiar energía.

Sistema no-aislado térmicamente. Es aquel que experimenta interacción con el exterior, aún en ausencia de cualquier tipo de trabajo[6]. Por consiguiente, se denomina *aislado térmicamente*[7] el sistema cuyo único mecanismo de interacción con el exterior es el trabajo (sin que se dé interacción térmica).

---

[6] En la Figura 1.4 se esquematiza un sistema un sistema cerrado, aislado térmicamente, en tanto que la Figura 1.6 hace referencia a un sistema cerrado, pero no-aislado térmicamente.

[7] Cualquier proceso que tenga lugar en estas condiciones se denomina *proceso adiabático*. Debe tenerse especial cuidado en reservar el término adiabático para el proceso, pero no para el sistema.

Calor. Es el intercambio de energía entre un sistema no-aislado térmicamente y el exterior.

La información recogida en la Tabla 1.1 pone de manifiesto que en la expresión de đ*W* intervienen otras magnitudes además de las empleadas en sistemas fluidos, en tanto que la conclusión obtenida a partir de la existencia de contacto térmico entre el gas y el exterior, es que se precisa una variable de estado adicional para definir el estado del sistema. Por consiguiente, podemos formular la hipótesis de que el número de grados de libertad *L* de un sistema viene dado por $L = m + 1$. Básicamente, *L* da razón de los tipos de interacción que pueden darse entre el sistema y el medio que lo rodea; así, en el caso de una masa dada de gas, el sistema sólo puede experimentar dos tipos de interacciones: «que le compriman o que le calienten», lo que en términos formales se expresa diciendo que pueden tener lugar un trabajo de compresión y una interacción térmica, con lo que claramente se perfilan dos grados de libertad. Sin embargo, una visión más general obliga a pensar en sistemas susceptibles de experimentar más de un tipo de trabajo, aunque cada uno de ellos siempre es el producto de dos magnitudes: una fuerza generalizada X_i (variable intensiva) y un desplazamiento generalizado Y_i (variable extensiva); acorde con esto sería perfectamente legítimo pensar que la interacción térmica pueda regirse, no por una sola variable θ, sino por un conjunto de variables $\{\theta\} = \{\theta_1,\ldots,\theta_\tau\}$, con lo cual se verificaría necesariamente que $L = m + \tau$. Por consiguiente, hay que esperar a la formulación del Principio Cero de la Termodinámica para poder justificar de forma rigurosa que la interacción térmica viene gobernada por una sola variable (a la que se dará el nombre de *temperatura*), de lo cual se concluye que

$$L = m + 1 \tag{1.5}$$

1.3. Concepto de ecuación de estado

Aunque no se ha justificado de forma rigurosa que θ sea una función de estado, ni se haya propuesto ningún método para medirla[8], podemos conti-

[8] Podría tratar de obviarse esta limitación, efectuando ajustes numéricos de las curvas que aparecen en la Figura 1.6; sin embargo, el resultado sería diferente para cada gas, de tal modo que para gases distintos en contacto térmico con el mismo entorno se obtendrían diferentes valores de θ.

nuar con la hipótesis de trabajo de considerar a θ como nueva variable de estado. Así, al tener en cuenta el Axioma A3, puede concluirse que para un gas cualquier magnitud termodinámica puede expresarse como función de dos variables de estado independientes; obviamente, la expresión más inmediata de *ecuación de estado* sería la relación funcional propuesta en la Figura 1.6, es decir

$$P = P(V,\theta) \tag{1.6}$$

Desde un punto de vista formal, el hecho de escribir la ecuación anterior (es decir, la elección de V y θ como variables independientes) puede expresarse diciendo que «la descripción termodinámica se efectúa en la base $\{V,\theta\}$»; ahora bien, el Axioma A2 deja abierta la posibilidad a utilizar cualquier otra base de variables (con tal de que se respete la restricción $L = 2$), de tal forma que nada impide que la descripción se haga usando parejas tales como $\{V,P\}$ o $\{P,\theta\}$. Estas conclusiones pueden generalizarse para cualquier sistema dotado de dos grados de libertad, cuya descripción se efectúe en términos de una pareja arbitraria de variables de estado $\{a_1,a_2\}$; en tal caso, el Axioma A3 permite concluir que cualquier magnitud termodinámica Z puede expresarse mediante una función del tipo $Z = Z(a_1,a_2)$, lo cual pone de manifiesto que los valores de Z en el equilibrio están contenidos en una superficie (punto B) como se representa en la Figura 1.7. En esa misma figura se pone de manifiesto que cuando el sistema no se encuentra en equilibrio, deja de satisfacerse la relación funcional $Z = Z(a_1,a_2)$ y la representación geométrica del valor numérico de la magnitud Z no está asociada con puntos contenidos en la superficie, sino con otros tales como B' o B" contenidos fuera de ella[9]. Al estudiar el segundo principio de la termodinámica, se pondrá de manifiesto la existencia de un criterio que permite establecer si los valores de no equilibrio están «por encima» o «por debajo» de la superficie $Z = Z(a_1,a_2)$.

Cuando se considera un sistema en el cual intervienen diversos tipos de trabajo [ver ecuación (1.4)], la ecuación de estado puede obtenerse generalizando la expresión (1.6) para cada una de las fuerzas generalizadas que actúan sobre el sistema; lo que da lugar a un conjunto de relaciones fun-

[9] Debe matizarse que puntos como B' y B" son meras representaciones gráficas de valores numéricos, que no se corresponden con estados del sistema.

cionales expresando la dependencia de cada X_i con los desplazamientos generalizados Y_i y las variables $\{\theta\}$ asociadas a la interacción térmica

$$\begin{cases} X_1 = X_1(Y_1, \cdots, \quad Y_m, \{\theta\}) \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ X_m = X_m(Y_1, \cdots, \quad Y_m, \{\theta\}) \end{cases} \tag{1.7}$$

aunque su significado es meramente formal, en tanto no se definan con precisión las variables asociadas con el equilibrio térmico $\{\theta\}$ y se establezca cómo efectuar su medida.

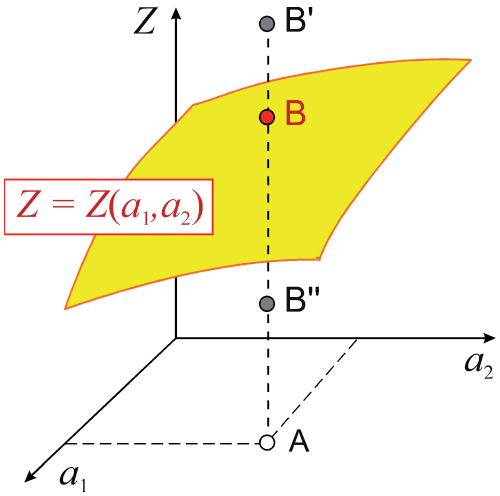

Figura 1.7. La superficie $Z = Z(a_1,a_2)$ es el lugar geométrico de estados de equilibrio. Corresponde a la representación gráfica de valores de la magnitud Z en el equilibrio cuando se adoptan como independientes las variables a_1 y a_2.

1.4. Proceso termodinámico

Cuando un sistema experimenta cualquier modificación en todas o algunas de las variables que definen su estado y llega a una situación de equilibrio (no necesariamente distinta de la inicial), se afirma que ha tenido lugar un *proceso* termodinámico, dando, asimismo, el nombre de *ciclo termodinámico* a cualquier proceso en el cual el sistema vuelva a recobrar su estado inicial. Habitualmente, el único requisito impuesto a un proceso termodi-

námico es el de que tanto los estados inicial como final sean de equilibrio. Ahora bien, si una situación de equilibrio puede representarse por un punto en el espacio de las variables de estado (veánse las Figuras 1.1, 1.5 y 1.6), tiene perfecto sentido preguntarse acerca de la posibilidad de representar gráficamente un proceso termodinámico en el diagrama adecuado.

De acuerdo con lo ya expuesto acerca de la existencia de correspondencia biunívoca entre puntos de un espacio vectorial y estados de equilibrio, una curva trazada en aquél representa infinitos estados de equilibrio infinitamente próximos entre sí; de tal modo que sólo es representable por curvas en sentido matemático aquella transformación para la cual el proceso transcurre a través de estados de equilibrio (lo cual conlleva que el proceso sea infinitamente lento).

Proceso reversible. Es aquel en que, durante toda la transformación, el estado del sistema está definido por variables de estado cuyos valores difieren en un infinitésimo de los correspondientes al equilibrio. Por consiguiente, el proceso puede transcurrir en una u otra dirección, aunque de manera infinitamente lenta[10].

Proceso irreversible[11]. Lo constituyen aquellas transformaciones que no satisfacen los requisitos del proceso reversible.

Como es fácil de constatar, los procesos naturales transcurren de manera irreversible, ya que el concepto de reversibilidad es tan solo una situación límite a la cual tiende una transformación real, cuando se lleva a cabo de manera cada vez más lenta. Conviene resaltar, una vez más, que para un proceso irreversible no se puede «representar» la transformación en ningún tipo de diagrama, ya que al no transcurrir a través de estados de equilibrio, no está definido el estado del sistema, y, por tanto, no tiene ningún sentido referirse a relaciones funcionales entre variables de estado, lo que, dicho en otras palabras, significa que la ecuación de estado solo tiene sentido para situaciones de equilibrio.

---

[10] Conviene precisar que en el caso que hubiera fricción sólido-sólido (en el émbolo-cilindro), por lenta que fuera la transformación habría irreversibilidad.

[11] También se denominan *procesos de no-equilibrio*. Por otra parte, conviene puntualizar que los procesos adiabáticos pueden transcurrir tanto de forma reversible, como irreversible.

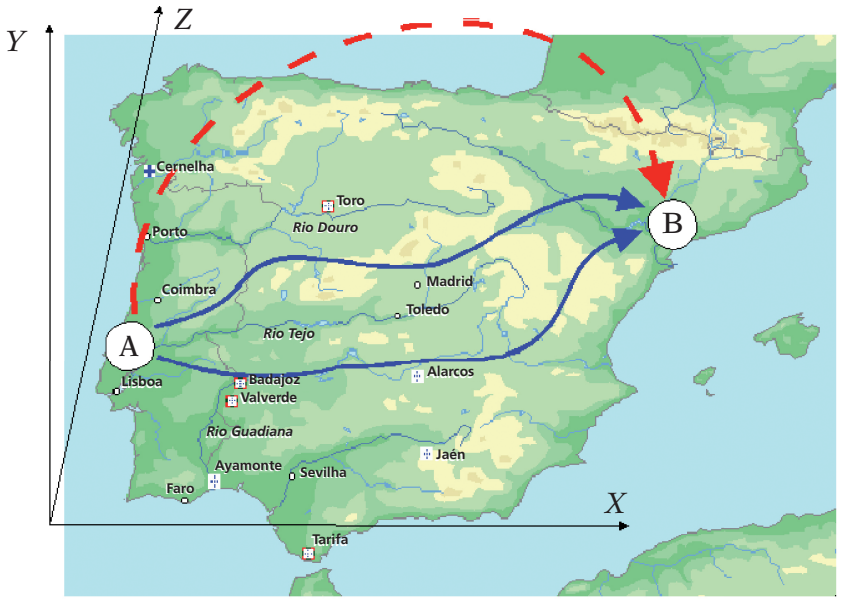

Figura 1.8. Los procesos de equilibrio (curvas continuas) se corresponden con recorridos sobre la superficie representada en el mapa (que hace un papel análogo al de la ecuación de estado). Los procesos irreversibles (curva de trazos) «se salen» del mapa, lo cual equivale a considerar que la ecuación de estado no aporta ninguna información durante un proceso irreversible.

Tampoco debe olvidarse que las variables de estado poseen un valor perfectamente definido para cada situación de equilibrio, con independencia de cómo ha llegado a ella el sistema; por eso, el cambio que sufre cualquier propiedad del sistema al pasar de un estado de equilibrio inicial a otro final no depende de cuál es el camino por el que se pasa de uno a otro. Con el fin de aclarar esto último, se puede considerar un símil «extra-termodinámico». Como sistema, se considera cierta extensión geográfica, por ejemplo, la península Ibérica tal como se muestra en la Figura 1.8. Una ecuación de estado de dicho sistema puede ser, sin ir más lejos, cualquier función que relacione la altura de un punto del sistema (variable Z) con las variables independientes (X, Y) elegidas como coordenadas en un sistema de ejes cartesianos arbitrario. De acuerdo con esta descripción, típica de un mapa topográfico, basta especificar dos variables de estado independientes para conocer de forma precisa la posición de cualquier punto (estado del sistema).

Ahora bien, imagínese a un viajero que desea trasladarse del punto A al punto B, para lo cual, llevado aquél de un cierto sentido de excentricidad,

decide desplazarse dando pequeños saltos. Resulta evidente que durante los pocos segundos que el insólito viajero está en el aire, su estado no es de equilibrio, aunque esto sería difícilmente apreciado por un observador situado en un satélite, quien solo podría detectar el cambio de posición del viajero después de un dilatado período de observación. Por consiguiente, y con toda propiedad, cabría hablar de modificaciones infinitesimales del estado de equilibrio. Al acabar su desplazamiento, el viajero ha pasado de un punto de altitud Z_A a otro de altitud Z_B, sea cual fuere el camino seguido (curvas de trazo continuo), pudiendo afirmarse, además, que ambos caminos corresponden a procesos reversibles. Sin embargo, si el viajero en vez de avanzar a pequeños saltos (proceso infinitamente lento a través de estados de equilibrio) hubiera viajado en un proyectil disparado desde el punto A, tal transformación tendría carácter irreversible, dado que los puntos por los que viaja no son estados de equilibrio, ya que obviamente la propiedad Z no viene determinada por la ecuación de estado del sistema (mapa topográfico), sino por un efecto externo a él. No obstante, una vez en el punto B, el valor de Z no es diferente del alcanzado previamente a través de procesos reversibles, puesto que Z es una propiedad del sistema.

1.5. Funciones de estado y funciones de proceso

Al comienzo de este capítulo era el concepto de sistema el que parecía monopolizar el protagonismo en Termodinámica; sin embargo, a medida que hemos avanzado en nuestro estudio el concepto de *proceso* compite y comparte protagonismo con el sistema y, tal es así, que en los primeros cursos de Termodinámica fácilmente se confunden las propiedades del sistema con las de los procesos en que éste se ve involucrado. Si de nuevo fijamos nuestra atención en la ecuación (1.3a), en ella se resalta que el efecto que se aplica (es decir, la fuerza $X_i^{(ext)}$) no «pertenece» al sistema, a diferencia del desplazamiento Y_i que sí es algo «propio» del sistema. Al considerar de nuevo la compresión de un sistema, resalta la diferencia cualitativa entre la presión que «aporta» un experimentador ajeno al sistema (resulta obvio que $P^{(ext)}$ no tiene por qué coincidir con la presión P que posee el gas en equilibrio) y el volumen siempre es una propiedad del sistema.

Puesto que la ecuación (1.3a) pone de manifiesto que el trabajo asociado con un proceso se construye a partir de las fuerzas aplicadas externas

$X_i^{(ext)}$, resulta inmediato que đW no es una propiedad del sistema y, por ello, en lugar de función de estado constituye una *función de proceso*. A diferencia de las funciones de estado, que durante una transformación termodinámica experimentan un incremento que sólo depende de los estados inicial y final, el cambio que experimentan las funciones de proceso dependen de cómo se lleve a cabo la transformación. Volviendo al ejemplo del viajero que experimenta alguno de los «procesos» mostrados en la Figura 1.8, la altura puede asimilarse a una variable de estado ya que su diferencia entre el estado inicial y el final sólo depende de A y de B, independientemente de cómo se pase de uno a otro. Por el contrario, si se piensa en los gastos asociados al viaje, resulta evidente que no dependen sólo de los estados inicial y final, ya que de todos es sabido que no se gasta lo mismo en alojamiento y viandas (supuesto que no se dan otros excesos) en una zona deprimida que en otra de economía pujante.

1.5.1. Termodinámica y derivadas parciales

Uno de los aspectos estéticos más llamativos de los libros de Termodinámica es la gran cantidad de derivadas parciales que inundan sus páginas; la justificación de esta proliferación podemos encontrarla en el hecho de que para muchas variables de estado no existe en la Naturaleza un origen absoluto al cual referir sus valores[12]. Por tal motivo, gran parte de los problema a los que nos enfrentaremos estarán asociados con determinar cuánto varía una propiedad al pasar un sistema de un estado inicial a otro final. Puesto que la derivada parcial $\left(\partial Z / \partial a_1\right)_{a_2,a_3,\ldots}$ expresa la tasa de variación de la magnitud Z al modificar el valor de a_1, manteniendo constantes los valores de a_2,a_3,..., el incremento diferencial que experimenta Z como consecuencia de los cambios que experimentan las n variables a_i, se expresa formalmente por

$$\mathrm{d}Z = \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{\partial Z}{\partial a_i} \right)_{a_k \neq a_i} \mathrm{d}a_i \qquad (1.8)$$

[12] Se exceptúa el caso de la *entropía* y la *temperatura absoluta*, variables que se introducen más adelante.

Así, en caso de considerar solo dos variables independientes, el incremento de Z asociado al proceso $\mathrm{A} \to \mathrm{B}$ durante el que se mantiene constante a_2 viene dado por

$$\Delta Z = \int_{a_1(\mathrm{A})}^{a_1(\mathrm{B})} \left(\frac{\partial Z}{\partial a_1} \right)_{a_2} \mathrm{d}a_1 \tag{1.9}$$

Esta relación se aplica de forma inmediata si se considera un proceso reversible; no obstante tampoco presenta dificultad seria para procesos irreversibles, ya que basta considerar cualquier proceso reversible que «conecte» los estados A y B.

Conviene notar que en (1.8) el término que precede y multiplica a $\mathrm{d}a_i$ es la derivada de una cierta función, lo cual constituye una diferencia cualitativa con respecto a (1.4) donde los términos X_i no se identifican con derivadas de una función. Por ello, aunque tanto (1.8) como (1.4) hacen referencia a procesos infinitesimales, se denominan *diferenciales exactas* (se denotan mediante el símbolo d) a las del tipo (1.8), en tanto que las expresiones como (1.4) se denominan *diferenciales inexactas*[13] y se usa para ellas el símbolo đ.

Volviendo de nuevo a (1.8) resulta inmediato que (supuestas satisfechas las adecuadas condiciones de regularidad), se verifica la igualdad

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial a_i \partial a_j} = \frac{\partial^2 Z}{\partial a_j \partial a_i} \qquad (i, j = 1, \ldots, n) \tag{1.10}$$

y a partir de ella resulta inmediato establecer que, dada una expresión del tipo

$$\sum_{i=1}^{n} W_i \mathrm{d}a_i \tag{1.11}$$

la condición necesaria para que se trate de una diferencial exacta es que se satisfagan las identidades

[13] En la bibliografía también se les da el nombre de *formas diferenciales de Pfaff*.

$$\frac{\partial W_i}{\partial a_j} = \frac{\partial W_j}{\partial a_i} \qquad (i,j = 1,...,n) \tag{1.12}$$

lo que se conoce como *criterio de igualdad de las derivadas cruzadas*.

1.5.2. Algunas propiedades de las derivadas parciales

Si se considera el conjunto de variables $\{a_1,a_2,a_3\}$, de las cuales solo dos son independientes, el axioma A2 propuesto al comienzo del capítulo permite establecer las siguientes relaciones funcionales $a_3 = a_3(a_1,a_2)$, $a_1 = a_1(a_2,a_3)$ y $a_2 = a_2(a_1,a_3)$. Por otra parte, la ecuación (1.8) puede particularizarse del modo siguiente

$$a_3 = a_3(a_1,a_2) \quad \Rightarrow \quad \mathrm{d}a_3 = \left(\frac{\partial a_3}{\partial a_1}\right)_{a_2} \mathrm{d}a_1 + \left(\frac{\partial a_3}{\partial a_2}\right)_{a_1} \mathrm{d}a_2 \tag{1.13a}$$

$$a_1 = a_1(a_2,a_3) \quad \Rightarrow \quad \mathrm{d}a_1 = \left(\frac{\partial a_1}{\partial a_2}\right)_{a_3} \mathrm{d}a_2 + \left(\frac{\partial a_1}{\partial a_3}\right)_{a_2} \mathrm{d}a_3 \tag{1.13b}$$

Ahora bien, si en (1.13a) se despeja da_1, puede escribirse

$$\mathrm{d}a_1 = -\left(\frac{\partial a_3}{\partial a_2}\right)_{a1} \left(\frac{\partial a_3}{\partial a_1}\right)_{a_2}^{-1} \mathrm{d}a_2 + \left(\frac{\partial a_3}{\partial a_1}\right)_{a_2}^{-1} \mathrm{d}a_3 \tag{1.14}$$

que comparada con (1.13b) permite efectuar las identificaciones

$$\left(\frac{\partial a_1}{\partial a_3}\right)_{a_2} = \left(\frac{\partial a_3}{\partial a_1}\right)_{a_2}^{-1} \tag{1.15}$$

$$\left(\frac{\partial a_1}{\partial a_2}\right)_{a_3} = -\left(\frac{\partial a_3}{\partial a_2}\right)_{a_1} \left(\frac{\partial a_1}{\partial a_3}\right)_{a_2} \tag{1.16}$$

Por lo que respecta a (1.15), puede generalizarse para cualquier conjunto de índices de las variables; es decir

$$\left(\frac{\partial a_i}{\partial a_j}\right)_{a_k} = \left(\frac{\partial a_j}{\partial ai}\right)^{-1}_{a_k} \tag{1.17}$$

y al hacer uso de este resultado, (1.16) adopta la forma

$$\left(\frac{\partial a_1}{\partial a_2}\right)_{a_3}\left(\frac{\partial a_3}{\partial a_1}\right)_{a_2}\left(\frac{\partial a_2}{\partial a_3}\right)_{a_1} = -1 \tag{1.18}$$

que es una relación válida para cualquier terna de variables de estado de un sistema con dos grados de libertad. La expresión (1.18) puede generalizarse para sistemas con *L* grados de libertad, aunque tal generalización no es trivial. El lector interesado puede estudiar este problema en [Criado-Sancho y Casas-Vázquez (2004), pág. 126].

EJERCICIOS DE AUTOEVALUACIÓN

Ejercicio A1.1

Si se parte de la hipótesis de que un gas puro constituye un sistema termodinámico con dos grados de libertad, al considerar un proceso que transcurra a presión y volumen constantes habría que tener en cuenta que tal proceso:

a) Solo es posible si la energía del gas es suficientemente grande.
b) Siempre es posible.
c) Nunca es posible.
d) Debe ser necesariamente irreversible.

Ejercicio A1.2

Indique cuales de las siguientes afirmaciones son correctas:

a) Un proceso adiabático puede ser reversible o irreversible.
b) Un proceso adiabático solo puede ser reversible.
c) Un proceso a presión constante puede ser reversible o irreversible.
d) Un proceso a presión constante solo puede ser reversible.

Ejercicio A1.3

Si se consideran diversos procesos termodinámicos que transcurren entre los mismos estados inicial y final, se verifica que:

a) La modificación que experimenta cualquier variable de estado es la misma en todos los procesos.
b) La modificación que experimenta cualquier variable de estado es la misma en todos los procesos, a condición de que los procesos sean reversibles.
c) En todos los procesos el sistema intercambia la misma cantidad de calor con el medio.
d) No pueden tener lugar dos procesos, un proceso reversible y otro irreversible, cuyos respectivos estados inicial y final sean los mismos.

Ejercicio A1.4

Explique cómo integraría la expresión diferencial

$$dZ = f_1(a_1,a_2)da_1 + f_2(a_1,a_2)da_2$$

Ejercicio A1.5

Cierta magnitud termodinámica Z depende de las variables θ y P de acuerdo con la expresión diferencial

$$dZ = (-aP^2 + \theta)d\theta + (-2aP\theta + P^2)dP$$

¿Cuál es la forma explícita de la función $Z = Z(\theta,P)$?

Ejercicio A1.6

Al deducir la ecuación (1.1b) se consideró únicamente un proceso de compresión. Demuéstrese que dicha ecuación también se verifica cuando el sistema experimenta una expansión.

Capítulo 2

Principios de la Termodinámica (I)

2.1. Principio cero de la Termodinámica.
  2.1.1. Medida de la temperatura.
  2.1.2. La escala del gas ideal.
  2.1.3. La escala de temperatura absoluta.
  2.1.4. Resumen de las ideas más importantes acerca de la temperatura.
2.2. Intercambios de energía como calor y trabajo.
2.3. Primer principio de la Termodinámica.
  2.3.1. Aspectos matemáticos del primer principio.
2.4. Termodinámica de un sistema simple.
  2.4.1. Expresión de en términos de T y P.
  2.4.2. Magnitudes mensurables.
Apéndice 2A. Derivada de una función de función.

OBJETIVOS

General

Formular el principio cero y el primer principio de la Termodinámica, a partir de los cuales se introducen la temperatura y la energía interna como variables de estado.

Específicos

1. Formular el *principio cero* a partir de las propiedades de la interacción térmica.
2. Introducir la variable de estado denominada *temperatura*.
3. Explicar cómo puede medirse la temperatura.

4. Definir *escalas termométricas*.
5. Establecer el carácter de mecanismos de intercambio, cualitativamente diferentes, que poseen el calor y el trabajo.
6. Enunciar el primer principio de la Termodinámica.
7. Deducir relaciones funcionales entre la cantidad de calor que intercambia un sistema y sus variables de estado.

PALABRAS CLAVE

Equilibrio térmico	Ecuación de estado térmica
Principio cero	Ecuación de estado calórica
Temperatura	Entalpía
Termómetro	Forma diferencial de calor
Escala termométrica	Capacidad calorífica
Temperatura absoluta	Coeficiente de dilatación cúbica
Conversión calor–trabajo	Coeficiente de aumento de presión
Primer principio	Coeficiente de compresibilidad isoterma
Energía interna	

IDEAS BÁSICAS

En el capítulo anterior se mencionó la posibilidad de que la interacción térmica pudiera estar asociada con un conjunto de variables de estado $\{\theta\}$, a diferencia de lo que ocurre con el trabajo, para el cual se acepta la correspondencia de cada interacción con una única fuerza (ver Tabla 1.1). El *principio cero* de la Termodinámica permite generalizar el criterio de vincular cada interacción que experimenta un sistema (incluida la térmica) con una variable de estado.

Por otra parte, el edificio de la Termodinámica se ha construido al sistematizar conclusiones extraídas de observaciones que tienen en común el intercambio de energía entre un sistema y el medio que lo rodea. De este modo, el formalismo de la Termodinámica se puede resumir en los puntos siguientes:

1. Enunciado de unos *principios* (fundamentados de la evidencia experimental) en que se plasmen de forma concisa y completa los comportamientos del *calor* y el *trabajo*.
2. Traducir al lenguaje matemático tales comportamientos.

2.1. Principio cero

Para enunciar el principio cero, ha de recurrirse al concepto de «equilibrio térmico», como un medio de superar la subjetividad inherente a cualquier clasificación de los cuerpos como fríos o calientes, atendiendo a meras sensaciones fisiológicas. Así, cuando se consideran dos sistemas aislados (a los que se denomina A y B) que han alcanzado el equilibrio, al eliminar el aislante térmico entre los sistemas A y B, aunque manteniendo el aislamiento del conjunto A+B respecto del exterior (ver Figura 2.1), se establece el contacto térmico entre A y B, lo que en general da lugar a una evolución que conduce a una nueva situación de equilibrio. De este modo se puede introducir la siguiente definición

> ***Equilibrio térmico.*** Es la situación de equilibrio a la que de forma espontánea evolucionan dos sistemas, que aislados estaban en equilibrio, cuando se ponen en contacto para formar un conjunto aislado.
>
> El equilibrio térmico entre los sistemas A y B se denota por A ~ B.

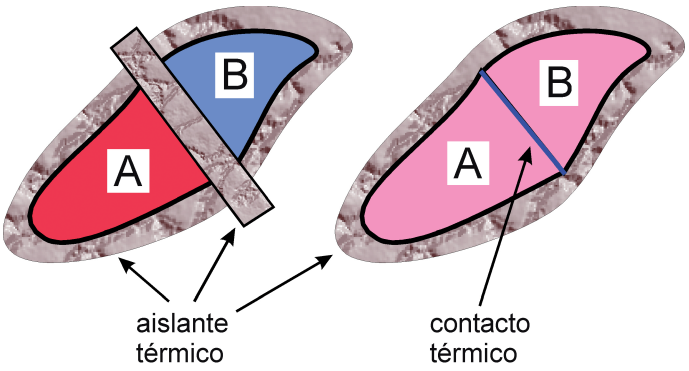

Figura 2.1. Dos sistemas aislados entre sí y en contacto térmico.

La formulación clásica del principio cero[1] se atribuye a Fowler [Fowler y Guggenheim (1939)], y puede enunciarse del modo siguiente

> ***Principio cero de la Termodinámica.*** Si dos sistemas están en equilibrio térmico con un tercero, están en equilibrio entre sí.

Nótese que el enunciado anterior establece que el equilibrio térmico posee la propiedad *transitiva*, lo que formalmente se expresa por

$$\left.\begin{array}{l} \mathrm{A} \sim \mathrm{C} \\ \mathrm{B} \sim \mathrm{C} \end{array}\right\} \Rightarrow \mathrm{A} \sim \mathrm{B} \tag{2.1}$$

Asimismo, resulta trivial que todo sistema está en equilibrio térmico consigo mismo A ~ A, (propiedad *reflexiva*) y que se verifica A ~ B ⇔ B ~ A (propiedad *simétrica*) y, por tanto, el equilibrio térmico define una *relación de equivalencia* entre sistemas termodinámicos, de tal modo que todos los sistemas en equilibrio térmico entre sí constituyen una *clase de equivalencia*. Desde el punto de vista termodinámico el hecho más importante que se deriva de lo anterior es que es posible demostrar [Criado-Sancho y Casas-Vázquez (2004), pág. 15] que existe una variable de estado denominada *temperatura* que posee el mismo valor en todos los sistemas en equilibrio térmico, conclusión que permite establecer que el conjunto $\{\theta\}$ está constituido por una sola variable, es decir $\{\theta\} \equiv T$, lo cual confirma la validez de (1.5).

> ***Temperatura.*** Es una variable de estado intensiva T que posee el mismo valor en todos los sistemas que se encuentren en equilibrio térmico.

De acuerdo con las conclusiones anteriores, la *ecuación de estado* de un sistema viene dada por el sistema de ecuaciones[2]

---

[1] Acerca del significado y crítica del principio cero puede consultarse [Redlich (1970); Home (1977); Ehrlich (1981)].

[2] En el caso de un gas y de los fluidos simples, la ecuación de estado viene dada por una sola relación funcional $P = P(V,T)$. Sin embargo, ello no es cierto para sistemas más complejos cuya ecuación de estado es un sistema de ecuaciones (una por cada fuerza considerada); conviene prestar atención a este extremo, ya que no siempre se resalta de forma adecuada en los libros de texto.

$$\begin{cases} X_1 = X_1(Y_1, \cdots, Y_m, T) \\ \cdots\cdots \\ X_m = X_m(Y_1, \cdots, Y_m, T) \end{cases} \tag{2.2}$$

donde resalta la asimetría entre el número de ecuaciones m y el de variables de estado independientes (m+1).

2.1.1. Medida de la temperatura

Tal y como acaba de exponerse, el principio cero introduce en el formalismo termodinámico una variable de estado que posee el mismo valor en todos los sistemas en equilibrio térmico, aunque al llegar a este punto nada se ha dicho acerca de cómo medirla, ni de qué valores numéricos asignarla. El proceso de medida de la temperatura de un sistema A se basa en establecer el equilibrio térmico entre A y otro sistema B (al que se denomina *termómetro*); para todos nosotros son de sobra conocidas las sensaciones de calor y frío, pero aunque la temperatura sea perceptible por los sentidos, no es una magnitud cuya medida[3] pueda efectuarse de forma directa (a diferencia de la longitud, el volumen, la masa o la presión) y ha de recurrirse a alguna propiedad vinculada con la temperatura que sea fácilmente mensurable. Por consiguiente, una vez elegido el sistema que se adopta como termómetro, se fija la atención en una de sus variables de estado que dependa de la temperatura (a la que se da el nombre de *propiedad termométrica*) y se efectúa su medida. Enumerar con detalle todos los termómetros que pueden utilizarse haría demasiado extenso este capítulo y por ello solo se efectúa una breve mención de los más comunes.

Termómetro de mercurio[4]. Es posiblemente el más conocido; consta de un bulbo con mercurio que se expande en un capilar, siendo la propiedad termométrica la longitud capilar ocupada por el mercurio.

---

[3] Recuérdese que medir es comparar una magnitud con otra que se adopta como unidad.

[4] La normativa de la Unión Europea (Directiva 2007/51/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 25 de septiembre de 2007, por la que se modifica la Directiva 76/769/CEE del Consejo) prohibe la fabricación de termómetros de mercurio e insta a que se abandone su uso.

Termómetro de resistencia. Utiliza como propiedad termométrica la resistencia eléctrica de un conductor (ya sea un metal o un semiconductor). Permite medir temperaturas comprendidas entre 10 K y 1000 K[5].

Termopar. Consiste en dos conductores metálicos diferentes soldados por uno de los extremos (por ejemplo platino y una aleación de 90% de platino y 10% de rodio). Esta unión da lugar a que aparezca una diferencia de potencial entre los extremos no soldados, lo cual implica la existencia de una fuerza electromotriz, dependiente de la temperatura a que se encuentre la soldadura. Permite medir temperaturas comprendidas entre 150 K y 2000 K.

Una vez elegido termómetro y establecido qué magnitud física x se adopta como propiedad termométrica, la asignación de valores numéricos a la temperatura se hace mediante un conjunto de reglas, completamente arbitrarias, que permiten definir una *temperatura empírica* θ, acorde con una *escala termométrica* «construida» de acuerdo con las reglas siguientes:

1. Se elige una determinada relación funcional $\theta = \theta(x,a_1,\ldots,a_n)$, en la que, además de la propiedad termométrica x, intervienen n parámetros a_1, ..., a_n.
2. Se eligen n situaciones físicas (*puntos fijos* de la escala) para las cuales se postula que θ posee un valor determinado, no afectado por error experimental.

Escalas basadas en relaciones lineales

Son aquellas para las que se adopta una relación funcional del tipo

$$\theta(x) = a_1 x + a_2 \tag{2.3}$$

Asimismo, requiere establecer dos puntos fijos y asignarles las respectivas temperaturas, de tal modo que cada punto fijo está asociado con las respectivas parejas (x_1,θ_1) y (x_2,θ_2), donde x_1 y x_2 son magnitudes mensurables (por tanto, afectadas por error experimental e independientes de la escala termométrica) en tanto que θ_1 y θ_2 son «valores exactos» asignados a la escala.

---

[5] En el apartado 2.1.2 se introducirá el *kelvin* (K) como unidad de medida de la temperatura.

Tabla 2.1

	Escala *Celsius*	**Escala *Fahrenheit***
Relación $x(\theta)$	Lineal	Lineal
Punto fijo 1	Fusión del hielo a la presión de 1 atm	Fusión del hielo a la presión de 1 atm
Punto fijo 2	Ebullición del agua a la presión de 1 atm	Ebullición del agua a la presión de 1 atm
Valor θ_1	0 °C	32 °F
Valor θ_2	100 °C	212 °F

Al sustituir (x_1,θ_1) y (x_2,θ_2) en (2.3), se llega a las expresiones

$$a_1 = \frac{\theta_2 - \theta_1}{x_2 - x_1} \qquad a_2 = \frac{x_2\theta_1 - x_1\theta_2}{x_2 - x_1} \tag{2.4}$$

$$\theta = \theta_1 + (\theta_2 - \theta_1)\frac{x - x_1}{x_2 - x_1} \tag{2.5}$$

Conviene resaltar que, incluso adoptando una relación lineal y eligiendo los mismos puntos fijos, pueden construirse escalas diferentes dependiendo de qué valores se asignen a θ_1 y θ_2. Tal es el caso de las escalas Celsius y Fahrenheit, cuyas características se recogen en la Tabla 2.1.

Ejercicio 2.1

Dedúzcase cuál es la relación entre las escalas Celsius y Fahrenheit.

Solución

Basta sustituir en la ecuación (2.5) los valores de θ_1 y θ_2 recogidos en la Tabla 2.1 para obtener

$$\theta(^\circ\mathrm{C}) = 100\frac{x - x_1}{x_2 - x_1} \qquad \theta(^\circ\mathrm{F}) = 32 + 180\frac{x - x_1}{x_2 - x_1} \tag{2.6}$$

Ahora bien, el valor de la propiedad termométrica en una determinada situación física es independiente de la escala que se considere y, en consecuencia, el término $(x - x_1)/(x_2 - x_1)$ posee el mismo valor en las dos ecuaciones de (2.6); ello permite establecer las relaciones

$$\theta(^{\circ}\mathrm{F}) = 32 + 1{,}8\theta(^{\circ}\mathrm{C}) \qquad \theta(^{\circ}\mathrm{C}) = \frac{\theta(^{\circ}\mathrm{F}) - 32}{1{,}8} \tag{2.7}$$

2.1.2. La escala del gas ideal

Aun cuando la introducción de escalas termométricas permiten «cuantificar» la temperatura, no parece una solución satisfactoria que exista una multiplicidad de valores de la temperatura para la misma situación física; por supuesto, cabe pensar en establecer el convenio de utilizar exclusivamente un solo termómetro y una escala determinados para generar valores de la temperatura. Asimismo, sería deseable que dicha temperatura esté lo menos vinculada posible a sistemas particulares, para lo cual habrá de recurrirse a una propiedad termométrica asociada al comportamiento general de los sistemas termodinámicos.

En el Capítulo 1 se consideró el equilibrio térmico entre el gas contenido en un recinto y un baño con agua (ver Figura 1.6) y, asimismo, se concluyó que dicho gas obedece una ecuación del tipo $P = P(V,T)$. La existencia de esta ecuación invita a utilizar el gas como termómetro y para ello se utiliza un dispositivo experimental como el que se esquematiza en la Figura 2.2 y que se conoce como termómetro de gases de volumen constante. El bulbo B (recipiente de paredes conductoras, que contiene al gas) se pone en contacto térmico con el sistema cuya temperatura se desea determinar y variando la posición del depósito D se fija el volumen de gas en la posición A; una vez alcanzado el equilibrio térmico, la altura de la columna de mercurio h permite conocer la presión del gas a la temperatura considerada.

Por otra parte, es posible diseñar una serie de experimentos que permiten concluir que en el límite de bajas presiones todos los gases tienden a un comportamiento común. Para ello, puede considerarse un cilindro provisto de émbolo que contiene 1 mol de un gas determinado y que tal cilindro se

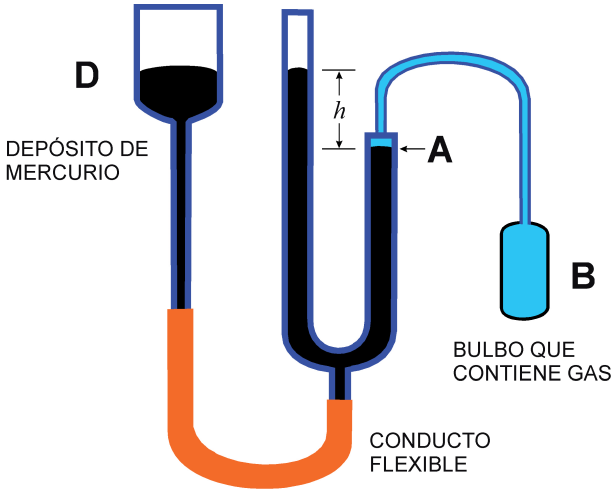

Figura 2.2. Esquema de un termómetro de gases de volumen constante.

sumerge en un baño con agua en ebullición (ver Figura 1.6); si se fijan diferentes volúmenes del cilindro V y se miden los respectivos valores de la presión P cuando se alcanza el equilibrio térmico, la representación de los valores del producto PV frente a P para diversos gases pone de manifiesto (ver Figura 2.3) que para el valor de PV es el mismo para todos ellos cuan-

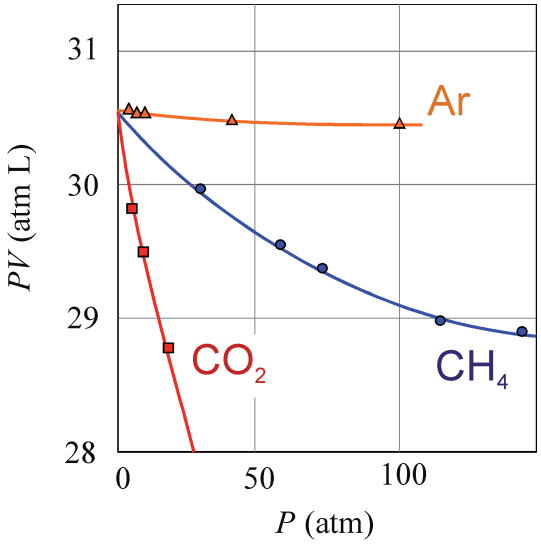

Figura 2.3. Comportamiento de los gases en el límite de baja presión.

do están en equilibrio con el mismo entorno térmico (ello se confirma al repetir los experimentos con los gases en contacto térmico con hielo fundente).

La conclusión anterior proporciona una respuesta a la búsqueda de una propiedad termométrica «universal», ya que como tal puede definirse

$$\tilde{x} = \lim_{P \to 0} PV \tag{2.8}$$

y utilizarla para establecer la escala de temperaturas del gas ideal de acuerdo con las reglas siguientes:

1. Se postula que la temperatura viene dada por $T = a_1 \tilde{x}$.
2. Se adopta como único punto fijo aquel en el cual coexisten en equilibrio: agua líquida, vapor de agua y hielo (*punto triple* del agua).
3. Se asigna a la temperatura del punto fijo el valor 273,16, dándose el nombre de *Kelvin* (K) a la unidad de medida.

De acuerdo con lo que acaba de exponerse, la temperatura en la escala del gas ideal viene dada por

$$T = 273{,}16 \lim_{P \to 0} \frac{PV}{(PV)_0} \tag{2.9}$$

donde el subíndice cero hace referencia a las medidas efectuadas cuando el termómetro se encuentra en equilibrio térmico con un medio a la temperatura del punto triple del agua. Conviene precisar que en esta escala ni la fusión del hielo ni la ebullición del agua son puntos fijos, por lo que las respectivas temperaturas se determinan experimentalmente, obteniendo los valores $T_1 = 273{,}15 \pm \Delta T_1$ y $T_2 = 373{,}15 \pm \Delta T_2$, siendo ΔT_1 y ΔT_2 los errores con que vienen afectadas las medidas.

Aunque la escala del gas ideal se basa en una propiedad termométrica «universal», las reglas a las que se recurre para construirla son tan arbitrarias como las utilizadas en el caso de las escalas Celsius o Fahrenheit, ya que adoptar a priori la proporcionalidad entre T y $\tilde{x}$ no tiene ninguna justificación de orden físico. Sin embargo, sí se puede resaltar que T está relacionada con un comportamiento experimental de carácter universal que obedecen todos los gases.

Comportamiento límite de los gases

En el límite de bajas presiones todos los gases obedecen la ecuación

$$\lim_{P\to 0} PV = nRT \tag{2.10}$$

donde n es el número de moles de gas y R una constante cuyo valor es 8,3143 J mol^{-1} K^{-1}.

2.1.3. La escala de temperatura absoluta

La adopción de la escala del gas ideal como la más adecuada en el formalismo termodinámico no se apoya totalmente en conclusiones de orden físico, sino que constituye un convenio, fruto del consenso entre los estudiosos de la Termodinámica, de tal forma que se sigue el criterio de considerar como la «verdadera temperatura termodinámica» la expresada a partir de (2.9). En consecuencia, se postula como criterio general la utilización de la *temperatura absoluta*, definida a partir de los argumentos que se exponen a continuación.

Recordando los valores de las temperaturas del punto de fusión del hielo y de ebullición del agua medidas según la escala del gas ideal, se pone de manifiesto que $T_2 - T_1 = 100{,}00 \pm (\Delta T_1 + \Delta T_2)$, por lo que el *kelvin* tiene un «tamaño» análogo al grado Celsius (°C). La escala de *temperatura absoluta* satisface las condiciones:

1. El valor experimental de la temperatura de fusión del hielo viene dado por $T_1 = 273{,}15 \pm \Delta T_1$.
2. La diferencia entre la temperatura de vaporización del agua y la de fusión del de hielo tiene el valor exacto $T_2 - T_1 = 100$K.

Si se hace uso de la propiedad termométrica $\tilde{x}$ en la primera de las ecuaciones (2.6) y se tiene en cuenta que $T = a_1\tilde{x}$, es posible escribir

$$\theta(^{\circ}\mathrm{C}) = 100\frac{\tilde{x}-\tilde{x}_1}{\tilde{x}_2-\tilde{x}_1} = 100\frac{T-T_1}{T_2-T_1} = T - T_1 \tag{2.11}$$

donde la última igualdad procede de la segunda de las condiciones que acaba de enunciarse. De esta manera queda establecida la relación entre T y la temperatura Celsius.

Temperatura absoluta

Se define de acuerdo con la expresión

$$T = 273{,}15 + \theta \tag{2.12}$$

donde θ es la temperatura Celsius. La magnitud T se expresa en unidades *kelvin*.

2.1.4. Resumen de las ideas más importantes acerca de la temperatura

A la hora de resaltar algunas de las ideas más importantes relacionadas con la temperatura, pueden enunciarse los puntos siguientes:

1) Se trata de una variable intensiva que posee el mismo valor en todos los sistemas en equilibrio térmico.
2) Experimentalmente se pone de manifiesto que existen situaciones físicas en las cuales la temperatura no varía. Tal es el caso de los cambios de fase, de los cuales la ebullición del agua y la fusión del hielo son casos particulares.
3) Es posible definir una propiedad termométrica universal, basada en el comportamiento experimental del que da razón la ecuación (2.10).
4) Se adopta la convención de cuantificar la temperatura de acuerdo con la escala absoluta.
5) Aquellos sistemas cuya temperatura no experimenta variación, aun cuando interaccionen con otros sistemas, reciben el nombre de *focos térmicos*.
6) Es posible construir dispositivos, denominados *termostatos*, cuya temperatura la fija el experimentador y permanece constante. Los procesos que experimenta un sistema en equilibrio con un termostato se denominan *isotermos*.

En el Capítulo 1, se definió un estado de equilibrio como aquella situación en la que las propiedades del sistema no varían de un elemento de volumen a otro, ni en el transcurso del tiempo, y no existe ningún tipo de flujo. Asimismo, se definió como *reversible* aquella transformación que transcurre a través de estados de equilibrio, de lo que se colige que los procesos irreversibles no se pueden «representar» en un diagrama.

Puesto que la temperatura se ha definido como una variable de estado que posee el mismo valor en todos los sistemas en *equilibrio térmico*, resulta inmediato que no estará definida, en aquellos procesos en que tengan lugar fluctuaciones de temperatura —apreciables a escala macroscópica— cual sería el caso de un gas que experimenta una expansión irreversible.

Sin embargo, como se verá en el Capítulo 5, para que un sistema esté en equilibrio, no solo ha de encontrarse en equilibrio térmico, sino que se requieren otras condiciones, como por ejemplo *equilibrio químico*. Esto deja abierta la posibilidad de que un sistema mantenga su temperatura constante, pero que —tal como sucede en un proceso de mezcla— no corresponda estrictamente a una situación de reversibilidad, debido a la existencia de flujo de materia.

2.2. Intercambios de energía como calor y trabajo

Como cuestión previa a cualquier discusión acerca de intercambios de energía, es preciso establecer qué signo se atribuye a los cambios de energía que experimenta un sistema (en la bibliografía no siempre se sigue el mismo criterio). En tal sentido se establece:

> ***Criterio de signos.*** Se considera positiva cualquier cantidad de energía que reciba el sistema, ya sea como calor o como trabajo.

Por otra parte, si se consideran los procesos esquematizados en los diagramas $P-V$ de las figuras 1.5 y 1.6 y se recuerda que el trabajo de compresión (o expansión) que se efectúa en tales procesos viene dado por (1.2), resulta inmediato comprobar que el valor de dicho trabajo está relacionado con el área comprendida entre la curva $P = P(V)$ y el eje de abscisas, tal y como se pone de manifiesto en la Figura 2.4.

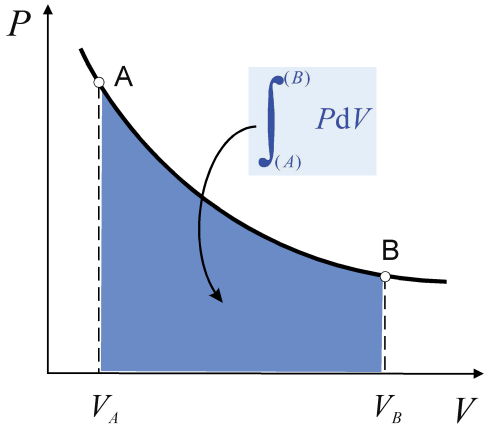

Figura 2.4. Diagrama presión-volumen en el cual se pone de manifiesto cómo calcular el trabajo mediante integración gráfica. Si se toma el área en valor absoluto, el trabajo en una compresión coincide con ese valor, en tanto que en una expansión el trabajo viene dado por el valor del área precedido de signo menos.

Una vez expuestas todas las reflexiones anteriores, se pasa a describir los experimentos siguientes:

Experimento 1

Supóngase un cilindro provisto de émbolo que contiene una cierta masa de gas cuyo estado viene dado por el punto A en el diagrama de la Figura 2.5, siendo T_A su temperatura. A partir de esta situación inicial pueden considerarse los procesos siguientes:

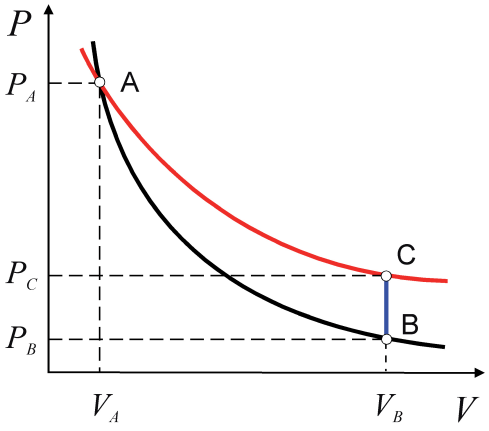

Figura 2.5. Curvas isoterma y adiabática en un diagrama presión-volumen.

Proceso A → B

Se rodea el sistema de aislante térmico y se expande el gas de manera reversible (proceso adiabático) hasta alcanzar el punto B, siendo $T_B < T_A$ la temperatura de este último estado. Puesto que el sistema ni cede ni recibe calor, el único intercambio de energía que experimenta corresponde al trabajo de expansión

$$\Delta U_{AB} = W_{AB} = -\int_{V_A}^{V_B} P_{adiab.} \mathrm{d}V \tag{2.13}$$

donde $P_{adiab.}$ corresponde a la curva AB mostrada en la Figura 2.5

Proceso B → C

Se fija el volumen V_B del sistema y se introduce en un termostato a la temperatura T_A. Poco a poco se va eliminando el aislante para que experimente un proceso reversible en el que no se efectúa trabajo (ya que el volumen V_B permanece constante). Por consiguiente, el sistema aumenta su presión hasta alcanzar el valor P_C y únicamente recibe energía como calor

$$\Delta U_{BC} = Q_{BC} > 0 \tag{2.14}$$

Considerado globalmente, el proceso A → B → C viene acompañado con un intercambio de energía

$$\Delta U_{ABC} = Q_{BC} - \int_{V_A}^{V_B} P_{adiab.} \mathrm{d}V \tag{2.15}$$

Proceso A → C

El sistema en el estado A se introduce en un termostato a temperatura T_A y se somete a la expansión isoterma indicada por la curva AC de la Figura 2.5. En esta ocasión el intercambio de energía entre el sistema y el medio consta de dos contribuciones: el trabajo de expansión y el intercambio de calor con el termostato, es decir

$$\Delta U_{AC} = Q_{AC} - \int_{V_A}^{V_B} P_{isoterm.} \mathrm{d}V \tag{2.16}$$

Resulta inmediato que los procesos A → B → C y A → C parten del mismo estado inicial A y llegan al mismo estado final C; por ello, la primera pregunta que se plantea es si coinciden los respectivos intercambios de energía. Experimentalmente se comprueba que $\Delta U_{ABC} = \Delta U_{AC}$, lo cual pone de manifiesto que la variación de energía depende solo de los estados inicial y final. Ello permite proponer la hipótesis de que un sistema en el estado termodinámico A posee una energía U(A), función de las variables de estado, pero independiente del estado de reposo o movimiento del sistema y de su posición en el espacio. Por consiguiente, esta hipótesis implica que para cualquier proceso que tenga por estado inicial A y por estado final C ha de verificarse $\Delta U_{AC} = U(\mathrm{C}) - U(\mathrm{A})$.

Asimismo, como todas las transformaciones son reversibles, no existe ningún problema en invertir la dirección de cualquiera de los procesos y pueden llevarse a cabo tanto el ciclo A → B → C → A, como el ciclo A → C → B → A.

Experimento 2

Considérese que el mismo sistema descrito en el experimento 1 efectúa los procesos:

Proceso A → B

El mismo considerado anteriormente. Por consiguiente el intercambio de energía que experimenta el sistema viene dado por (2.13).

Proceso B → C

Nuevamente se fija el volumen V_B, pero ahora no se elimina el aislante térmico. Experimentalmente se comprueba que mediante un sistema de paletas se comunica un *trabajo irreversible*

$$\Delta U_{BC} = W'_{BC} > 0 \tag{2.17}$$

que hace que el sistema aumente su temperatura hasta el valor T_A; entonces, se elimina el aislante térmico, se introduce el sistema en un termostato a temperatura T_A y se deja que alcance el equilibrio (situación que corresponde al punto C del diagrama de la Figura 2.5).

Conviene hacer énfasis en que al estar considerando un proceso irreversible, el proceso B → C no puede «dibujarse» en el diagrama que estamos

considerando, aunque sí pueden representarse los punto B y C asociados a estados de equilibrio.

Proceso C → A

Se trata de una compresión llevada a cabo de forma reversible en el seno de un termostato a temperatura T_A hasta alcanzar el volumen V_A. Por tanto, corresponde a invertir la dirección del proceso A → C, de tal modo que la energía que intercambia el sistema es $\Delta U_{CA} = -\Delta U_{AC}$ [asimismo, $Q_{CA} = -Q_{AC}$] y de acuerdo con (2.16) puede escribirse

$$\Delta U_{CA} = -\Delta U_{AC} = Q_{CA} + \int_{V_A}^{V_B} P_{isoterm.} \mathrm{d}V \tag{2.18}$$

Si se considera el proceso cíclico A → B → C → A, la variación de energía es nula, es decir

$$\Delta U_{AB} + \Delta U_{BC} + \Delta U_{CA} = 0 \tag{2.19}$$

y haciendo uso de las ecuaciones (2.13), (2.17) y (2.18) conducen al resultado

$$W'_{BC} + \int_{V_A}^{V_B} \left[P_{isoterm.} - P_{adiab.} \right] \mathrm{d}V = -Q_{CA} \tag{2.20}$$

Ahora bien, $W'_{BC} > 0$ y en la Figura 2.5 se pone de manifiesto que $P_{isoterm.}(P) > P_{adiab.}(P)$ de lo cual se deduce que el primer miembro de la igualdad (2.20) es estrictamente positivo y, en consecuencia, $Q_{CA} < 0$. Esta conclusión tiene un significado físico preciso: durante el proceso cíclico A → B → C → A, el sistema recibe trabajo y lo convierte íntegramente en calor que cede a un foco.

Si ahora se considera el ciclo A → C → B → A, exigiendo que la etapa C → B sea irreversible y adiabática, formalmente se llegaría a un resultado homólogo a (2.20), aunque concluyendo que el sistema recibe calor de un solo foco y lo convierte íntegramente en trabajo. Indudablemente, se trata de un resultado totalmente satisfactorio desde el punto de vista de

la utilización de energía, aunque sólo tiene un pequeño inconveniente... ¡es irrealizable!, ya que *no es posible disminuir la energía interna del sistema aislado térmicamente sin aplicar un trabajo que modifique su volumen* y, a diferencia del proceso inverso, no puede lograrse mediante trabajo irreversible.

Por consiguiente, la transformación cíclica $A \rightarrow C \rightarrow B \rightarrow A$ es irrealizable y no se ha encontrado en la Naturaleza ningún proceso cíclico cuyo único resultado sea la conversión íntegra de calor en trabajo.

2.3. Primer principio de la Termodinámica

Existen antecedentes en la historia del pensamiento que pueden ayudar a perfilar el papel que la energía interpreta en Termodinámica; así, la *teoría hilemórfica* de Aristóteles considera el movimiento como paso de la potencia al acto. De algún modo, la Termodinámica se apropia de esta idea y considera que cada sistema posee una propiedad, la *energía interna*, que cuantifica esta capacidad de evolucionar. Sin embargo, el concepto de energía (incluido su atributo de conservación) se formula en Mecánica, con independencia de cualquier consideración de tipo termodinámico. ¿Cuáles son, por tanto, las ideas acerca de la energía específicamente introducidas por la Termodinámica?

La respuesta a la pregunta anterior hay que buscarla en que en Termodinámica se postula la existencia de la *energía interna* como propiedad inherente al sistema, que admite dos posibles modos de intercambio, denominados *calor* y *trabajo*, que son cualitativamente diferentes. Tal proposición es la consecuencia de generalizar las conclusiones del primero de los experimentos que acaban de describirse; asimismo, la sistematización de tales conclusiones (supuestas válidas para cualquier sistema) permiten enunciar el *primer principio de la Termodinámica* en los términos que se hace seguidamente, ofreciendo una «visión de conjunto» que explicita todos los aspectos inherentes al primer principio[6] que permiten el desarrollo posterior del formalismo termodinámico.

[6] En Ebeling y Hoffman (1991) se presenta el contexto histórico en que se formularon los principios de la Termodinámica.

Primer principio de la Termodinámica

Todo sistema posee una *energía interna U* que:

- Es independiente del estado de reposo o movimiento del sistema y de su posición en el espacio
- Es una función de estado extensiva.
- Se conserva en los sistemas aislados.

Solo puede intercambiarse mediante dos modos cualitativamente diferentes que son:

- Calor
- Trabajo

Para cualquier proceso infinitesimal (reversible o no) se satisface el balance

$$\mathrm{d}U = đQ + đW \tag{2.21}$$

2.3.1. Aspectos matemáticos del primer principio

Todo el formalismo matemático asociado con el primer principio se basa en el carácter de función de estado que posee la energía interna y en las ecuaciones (1.4) y (2.21). Así, puesto que U depende de las variables de estado independientes, es posible considerar (entre otras) la dependencia funcional $U = U(Y_1, \cdots, Y_m, T)$ con lo cual se completa el conjunto de ecuaciones de estado (2.2) de acuerdo al esquema siguiente

$$\text{Ecuación de estado} \begin{cases} \text{Térmica} \begin{cases} X_1 = X_1(Y_1, \cdots, Y_m, T) \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ X_m = X_m(Y_1, \cdots, Y_m, T) \end{cases} \\ \text{Calórica} \quad U = U(Y_1, \cdots, Y_m, T) \end{cases} \tag{2.22}$$

Asimismo, la variación diferencial de energía interna viene dada por

$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{Y_i} \mathrm{d}T + \sum_{i=1}^{m} \left(\frac{\partial U}{\partial Y_i}\right)_{T, Y_k \neq Y_i} \mathrm{d}Y_i \tag{2.23}$$

y haciendo uso de la expresión diferencial del trabajo dada por (1.4), es posible modificar la ecuación de balance (2.21) del modo siguiente:

$$đQ = \mathrm{d}U - đW = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{Y_1} \mathrm{d}T + \sum_{i=1}^{m} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial Y_i}\right)_{T, Y_k \neq Y_i} - X_i\right] \mathrm{d}Y_i \tag{2.24}$$

La expresión anterior[7] relaciona la cantidad de calor intercambiado por un sistema con las modificaciones que experimentan su temperatura y el conjunto de variables $Y_1,...,Y_m$.

Siempre que existe transferencia de calor, se acostumbra a considerar el cociente entre la cantidad de calor involucrada en el proceso y la variación que experimenta la temperatura. Por consiguiente, si en (2.24) se mantienen constantes los valores $Y_1,...,Y_m$, puede introducirse la magnitud denominada la *capacidad calorífica* C_Y, definida de acuerdo con

$$C_Y = \left(\frac{đQ}{\mathrm{d}T}\right)_{Y_i} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{Y_i} \tag{2.25}$$

Aunque C_Y posee la condición de variable de estado —tal como puede inferirse de la segunda igualdad de (2.25)— debe hacerse especial énfasis acerca de que el cociente $(đQ = \mathrm{d}T)$ no posee el significado de derivada parcial, ya que el calor no es una propiedad del sistema.

Por otra parte, la capacidad calorífica puede definirse cuando se mantienen constante otras variables termodinámicas distintas de los desplazamientos y, de acuerdo con ello, se introduce la siguiente definición:

---

[7] Se la denomina *forma diferencial de calor*.

Capacidad calorífica. Si se considera un sistema de L grados de libertad descrito por el conjunto de variables $\{T, \lambda_1,\ldots,\lambda_{L-1}\}$ y se mantienen constantes todas excepto T, se define la *capacidad calorífica* C_λ de acuerdo con la igualdad

$$C_\lambda = \left(\lim_{\substack{Q\to 0 \\ \Delta T\to 0}} \frac{Q}{\Delta T} \right)_\lambda = \left(\frac{đQ}{dT} \right)_\lambda \tag{2.26}$$

donde nuevamente se reitera que los cocientes que aparecen en (2.26) no poseen la naturaleza de derivadas parciales.

2.4. Termodinámica de un sistema simple

Si se considera un sistema para el cual solo existe trabajo de compresión, la ecuación de estado viene dada por

$$\text{Ecuación de estado} \begin{cases} \text{Térmica} & P = P(T,V) \\ \text{Calórica} & U = U(T,V) \end{cases} \tag{2.27}$$

y el balance de energía (2.21) puede escribirse en la forma

$$đQ = dU + PdV \tag{2.28}$$

y (2.24) se particulariza del modo siguiente

$$đQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] dV \tag{2.29}$$

Asimismo, se introduce la nueva variable de estado

Entalpía. Se da este nombre a la variable de estado definida por la igualdad

$$H = U + PV \tag{2.30}$$

2.4.1. Expresión de đ*Q en términos de T y P*[8]

En las expresiones anteriores se adoptan como independientes las variables T y V, sin embargo, en (2.27) la ecuación de estado calórica pone de manifiesto la existencia de la relación funcional $U[T,V(T,P)]$, lo cual implica que se está ante una dependencia del tipo considerado en el Apéndice 2A. Por tanto, al considerar $U(T,P) = U[T,V(T,P)]$, la ecuación (2A.2) permite establecer las igualdades

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{2.31}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \tag{2.31}$$

Al elegir como independientes la temperatura y la presión, tanto la energía interna como el volumen son función de ellas; es decir, $U = U(T,P)$ y $V = V(T,P)$ y al calcular las respectivas diferenciales dU y dV, la ecuación (2.28) adopta la forma

$$đQ = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]\mathrm{d}T + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\right]\mathrm{d}P \tag{2.33}$$

Ejercicio 2.2

Demuéstrese que al elegir como independientes la temperatura y la presión, la forma diferencial de calor viene dada por

$$đQ = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \mathrm{d}T + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V\right]\mathrm{d}P \tag{2.34}$$

[8] La descripción termodinámica puede efectuarse utilizando diferentes conjuntos de variables independientes. Un tratamiento general del problema puede encontrase en Criado-Sancho y Casas-Vázquez (2004) págs. 50-51, 57-59.

Solución

Al derivar con respecto a T y P los dos miembros de la igualdad (2.30) se obtienen las relaciones

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{2.35}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + V \tag{2.36}$$

que sustituidas en (2.33) demuestran la validez de (2,34).

Por otra parte, si en (2.29) y (2.34) se mantiene fijo el valor de todas las variables de estado excepto la temperatura, es posible definir las magnitudes

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \qquad C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \tag{2.37}$$

que se denominan capacidad calorífica a volumen constante y a presión constante, respectivamente[9].

2.4.2. Magnitudes mensurables

La formulación del principio cero y del primer principio ha supuesto la introducción de las variables de estado: temperatura T y energía interna U. Aunque en las páginas anteriores se ha prestado atención tanto a los instrumentos de medida de la temperatura, como a la escala en que se expresa, tales aspectos no se han considerado para la energía interna y el lector puede comprobar que no se hace referencia a la medida directa de U, ya que son las capacidades caloríficas (y no la energía interna) las magnitudes objeto de determinación experimental.

---

[9] Los criterios de estabilidad termodinámica exigen que las capacidades caloríficas sean estrictamente positivas.

Al llegar a este punto, parece oportuno precisar qué propiedades de un sistema termodinámico son objeto de medida en el laboratorio; así, en el caso específico de un sistema químico las magnitudes mensurables pueden clasificarse del modo siguiente:

Variables relacionadas con la ecuación de estado térmica

- «Extra-termodinámicas»
  - P,V
  - Composición química
  - Las relacionadas con campos electromagnéticos
- Temperatura T

Variables relacionadas con la ecuación de estado calórica

- Capacidades caloríficas C_V y C_P

Al centrar la atención en un sistema simple (cuyo número de grados de libertad es 2) y considerar el conjunto de variables $\{P,V,T\}$, resulta inmediato que cualquiera de las variables anteriores[10] puede expresarse como función de las otras dos. Por consiguiente, cuando tiene lugar un proceso reversible, los cambios que experimenta el sistema pueden cuantificarse mediante derivadas construidas con las variables mencionadas; lo cual se plasma en la introducción de las siguientes funciones termodinámicas:

Coeficiente de dilatación cúbica

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{2.38}$$

Coeficiente de aumento de presión

$$\beta = \frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \tag{2.39}$$

[10] Aunque estas variables están asociadas con la ecuación de estado térmica, no se suele precisar este matiz y se hace referencia a ellas como variables «asociadas a la ecuación de estado».

Coeficiente de compresibilidad isoterma

$$\kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \tag{2.40}$$

Por otra parte, al efectuar las identificaciones $a_1 = P$, $a_2 = V$, y $a_3 = T$, la ecuación (1.18) puede escribirse en la forma

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -1 \tag{2.41}$$

y al tener en cuenta (2.38)-(2.40) da lugar al resultado

$$\alpha = \kappa\, P\, \beta \tag{2.42}$$

que pone de manifiesto que sólo dos de las magnitudes α, β y κ pueden considerarse independientes.

Ejercicio 2.3

Propóngase una expresión que permita expresar el volumen de un sistema en función de la presión, cuando se considera constante el coeficiente de compresibilidad isoterma.

Particularícese la expresión para el agua líquida, teniendo en cuenta los datos siguientes

Volumen específico del agua a 25 °C y 1 atm.....1,00294 $cm^3\ g^{-1}$

Masa molecular.....18,015 $g\ mol^{-1}$

Compresibilidad isoterma.....$4{,}9 \times 10^{-5}\ atm^{-1}$

Solución

Efectuando la integración en (2.40) suponiendo κ constante, se llega al resultado

$$V = V_0 \exp(-\kappa P) \tag{2.43}$$

donde el valor de V_0 se calcula una vez conocido el volumen a una presión dada.

Al considerar los datos del enunciado, se concluye que para el agua $V_0 = 1{,}8069 \times 10^{-2}$ L mol^{-1}.

APÉNDICE 2A

Derivadas de una función de función

Al hablar de una dependencia del tipo «función de función» se hace referencia a la relación funcional

$$Z = Z[x_1, \ldots, x_N, y_1(x_1, \ldots, x_N), \ldots y_M(x_1, \ldots, x_N)] \tag{2A.1}$$

donde M y N no son necesariamente iguales. Nótese que Z «sólo» es función de las variables independientes $x_1, \ldots, x_N$, pero la dependencia funcional en (2A.1) es de dos tipos: *explícita* en un caso y «a través» de las funciones $y_j(x_1, \ldots, x_N)$, en el otro.

En la situación que se está considerando, las derivadas de Z vienen dadas por

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial x_i}\right)_{x_k} = \left(\frac{\partial Z}{\partial x_i}\right)_{x_k, y_l} + \sum_{j=1}^{M} \left(\frac{\partial Z}{\partial y_j}\right)_{y_l} \left(\frac{\partial y_j}{\partial x_i}\right)_{x_k} \tag{2A.2}$$

EJERCICIOS DE AUTOEVALUACIÓN

Ejercicio A2.1

Establezca cuáles de las diversas proposiciones son correctas.

a) Un proceso isotermo puede ser tanto reversible como irreversible.

b) Los procesos isotermos han de ser necesariamente reversibles.

c) Para definir la escala Celsius solo puede usarse un termómetro de mercurio.

d) La escala Celsius solo difiere de la del gas ideal en el valor que se asigna a los puntos fijos.

Ejercicio A2.2

En 1966 François Truffaut dirigió la película «Fahrenheit 451», basada en una novela de Ray Bradbury publicada en 1953. Conviene precisar para aquellos que, a diferencia de los bomberos de la película, no estamos habituados a la quema de libros, que a 451 ^{o}F se produce la combustión del papel. Si Bradbury y Truffaut hubieran estudiado este capítulo, ¿que título alternativo podrían haber elegido?

a) Celsius 300.

b) Kelvin 724.

c) Celsius 233.

d) Kelvin 506.

Ejercicio A2.3

Un recipiente, cerrado de forma hermética, está completamente lleno de agua a 20 ^{o}C. Sabiendo que para el agua $\alpha = 2{,}0\times10^{-4}$ K^{-1} y $\kappa = 4{,}5\times10^{-5}$ atm^{-1}, al aumentar la temperatura a 25 ^{o}C, la presión ejercida por el agua es de:

a) 1,5 atm b) 120 atm c) 16,1 atm d) 22,2 atm

Ejercicio A2.4

Un gas real que se encuentra en el estado inicial A evoluciona hasta el mismo estado final B siguiendo los tres procesos reversibles siguientes:

- Proceso 1. Compresión isoterma.
- Proceso 2. Es tal que su representación en el diagrama P–V viene dada por la función lineal $P = a_0 + a_1 V$
- Proceso 3. Consta de una etapa isocórica y otra isobárica.

Por consiguiente, ha de verificarse:

a) $W_1 < W_2 < W_3$

b) $W_1 > W_2 > W_3$

c) $Q_1 < Q_2 < Q_3$

d) $|Q_1| = |W_1|$, $|Q_2| = |W_2|$ y $|Q_3| = |W_3|$

Ejercicio A2.5

Al considerar un fluido puro, solo sometido a trabajo de deformación $đW = -P\mathrm{d}V$, cierto estudioso de la Termodinámica integra la ecuación (2.25) en la forma $đQ = C_V \mathrm{d}T$. De acuerdo con lo anterior, la expresión del primer principio adopta la forma

$$\mathrm{d}U = đQ + đW = C_V \mathrm{d}T - P\mathrm{d}V$$

¿Puede formularse alguna objeción a esta última igualdad?

Ejercicio A2.6

Un líquido posee coeficiente de compresión isoterma constante en el intervalo de presiones considerado. ¿Cuál es el trabajo que se realiza al incrementar en ΔP la presión de cierto volumen V del líquido, manteniendo constante la temperatura?

Ejercicio A2.7

El volumen molar de cierta sustancia vale V_1 cuando la temperatura absoluta es T_1 y su coeficiente de dilatación cúbica α se considera constante.

a) ¿Cuánto vale el volumen molar de esa sustancia a la temperatura T?
b) Si se adopta el volumen molar como propiedad termométrica al definir la escala Celsius, ¿qué relación existe entre las escalas absoluta y Celsius?
c) ¿Qué condición debe satisfacerse para que la relación deducida en el apartado anterior sea compatible con (2.12)?

Ejercicio A2.8

Un termómetro de vidrio consta de un bulbo y un capilar de sección S. A la temperatura T_0 el bulbo (cuyo volumen es $V_0^{(B)}$) está lleno de un fluido F (que no ocupa el capilar) y cuando la temperatura se modifica un valor ΔT, asciende por el capilar hasta alcanzar la altura h. El coeficiente de dilatación cúbico del fluido es $\alpha^{(F)}$, el del vidrio $\alpha^{(B)}$ y en la dilatación de la sección del capilar debe considerarse el coeficiente de dilatación superficial σ.

Suponiendo que los productos $\alpha\Delta T$ y $\sigma\Delta T$ son suficientemente pequeños, ¿cuál la altura a la que asciende el fluido en el capilar?

Ejercicio A2.9

Demuéstrese que al escribir la ecuación (2.29) en función de las variables independientes T y P y comparar con (2.34), se llega a la expresión

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{C_P - C_V}{V\alpha} - P \qquad (2.44)$$

Capítulo 3

Principios de la Termodinámica (II)

3.1. Segundo principio de la Termodinámica.
  3.1.1. El segundo principio y los procesos adiabáticos.
3.2. La entropía.
  3.2.1. Ley de crecimiento de la entropía.
  3.2.2. Dependencia de la entropía respecto a otras variables de estado.
3.3. Tercer principio de la Termodinámica.
Apéndice 3A. Denominador integrante de đQ para un sistema general.
Apéndice 3B. Inaccesibilidad del cero absoluto.

OBJETIVOS

General

Formular los diferentes enunciados del segundo y tercer principios de la Termodinámica, poniendo de manifiesto las respectivas equivalencias.

Específicos

1. Establecer que la imposibilidad de convertir íntegramente calor en trabajo determina la dirección de un proceso natural.
2. Formular los enunciados del segundo principio.
3. Introducir el concepto de inaccesibilidad adiabática.
4. Deducir que todos los procesos adiabáticos reversibles se pueden representar en superficies en el espacio de las variables de estado.
5. Demostrar que existe denominador integrante de la forma diferencial de calor đQ.
6. Poner de manifiesto que la temperatura del gas ideal es uno de los infinitos denominadores integrantes de đQ.

7. Introducir la función entropía y explicitar sus propiedades.
8. Establecer el postulado de Nernst a partir del comportamiento experimental en el límite de bajas presiones.
9. Relacionar el postulado de Nernst con la inaccesibilidad del cero absoluto.

PALABRAS CLAVE

Enunciado de Kelvin-Planck	Entropía
Enunciado de Clausius	Direccionalidad de los procesos
Inaccesibilidad adiabática	Ley de crecimiento de la entropía
Enunciado de Carathéodory	Inaccesibilidad del cero absoluto
Denominador integrante	Postulado de Nernst
Irreversibilidad	Enunciado de Planck

IDEAS BÁSICAS

El experimento 2 descrito en el capítulo anterior pone de manifiesto que en la Naturaleza existe una asimetría en los procesos en que se intercambia calor y trabajo, ya que está perfectamente constatado que el trabajo puede convertirse íntegramente en calor (por ejemplo en los mecanismo de freno de cualquier vehículo), en tanto que nunca se ha conseguido convertir íntegramente el calor en trabajo. Con frecuencia, el pensamiento y la génesis de modelos teóricos de una época están condicionados por el clima social que se vive en ella; por consiguiente, no debe sorprendernos que el protagonismo de la máquina de vapor durante la Revolución Industrial del siglo XIX despertara la curiosidad acerca de cuáles eran los mecanismos por los que el calor generaba movimiento (trabajo mecánico).

Por otra parte, uno de los principales interrogantes que se plantean en Termodinámica se refiere a la posibilidad de definir un origen «universal» al cual referir el valor de las funciones de estado. La introducción de la escala absoluta de temperaturas permite fijar en –273,15 ^{o}C el *cero absoluto* (T = 0). El tercer principio propone el cero absoluto como referencia en la medida de propiedades termodinámicas y establece que corresponde a una situación física inaccesible.

3.1. Segundo principio de la Termodinámica

Fue Carnot [Carnot (1978)] el primero que en 1824 presentó el primer modelo teórico del funcionamiento general de una máquina térmica, haciendo abstracción de los detalles técnicos del dispositivo. En su monografía, Carnot llega a la conclusión de que una máquina térmica sólo puede funcionar si intercambia calor con dos focos, tal y como se esquematiza en la Figura 3.1; de este modo, el sistema recibe la cantidad de calor Q_1 de un foco caliente y cede Q_2 a un foco frío, con lo cual el trabajo que produce la máquina viene dado por la diferencia $W = Q_1 - Q_2$.

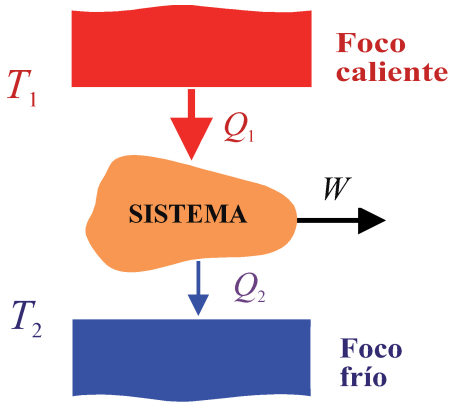

Figura 3.1. Esquema del funcionamiento de una máquina térmica.

Aunque el trabajo de Carnot pasó prácticamente desapercibido[1] hasta que fue rescatado por Clapeyron en 1834, la imposibilidad de conversión total de calor en trabajo constituye uno de los enunciados del segundo principio.

> ***Segundo principio de la Termodinámica*** (enunciado de Kelvin-Planck)
>
> No resulta posible conseguir ninguna transformación cíclica en la que se convierta calor en trabajo, sin transferir al mismo tiempo una cantidad de calor de un sistema a otro de temperatura inferior.

[1] El lector interesado en los trabajos originales y en aspectos históricos del segundo principio puede consultar [Raman (1970)] y [Kestin (1976)].

Aparte de la conversión calor-trabajo, otras observaciones de la vida cotidiana ponen de manifiesto que la dirección de los tránsitos de energía debe regirse por un principio físico diferente del de conservación. Posiblemente, muchos de nosotros cuando vemos por la calle a un niño con un helado, recordemos el desasosiego experimentado durante nuestra infancia viendo derretirse el helado que no podíamos conservar frío. Por supuesto, no se trata de algo meramente anecdótico, sino consecuencia necesaria de un comportamiento general de la Naturaleza y constituye un caso particular del principio universal, que establece que el calor pasa espontáneamente de los cuerpos calientes a los cuerpos fríos, pero no a la inversa, conclusión que da lugar a un enunciado alternativo del segundo principio.

Segundo principio de la Termodinámica (enunciado de Clausius)

No es posible ningún proceso cíclico cuyo único resultado sea el paso de calor de un cuerpo frío a otro caliente.

Obsérvese que si nos ciñéramos únicamente a la ley de conservación de la energía (primer principio), no existiría ninguna restricción para convertir íntegramente calor en trabajo, ni para que el tránsito de calor transcurriera espontáneamente en cualquier sentido (el helado se enfriara cada vez más a costa de calentar el ambiente). El hecho de que se derrita un helado es un proceso netamente irreversible; aunque la marcha atrás se conseguiría introduciendo lo fundido en una nevera; sin embargo, tal proceso conlleva la aplicación de trabajo, cuyo costo hay que abonar a la compañía eléctrica: podrá recuperarse el helado, pero jamás el dinero pagado a dicha compañía. Esto constituye un buen ejemplo de *irreversibilidad*, ya que un proceso se considera irreversible cuando para «dar marcha atrás» es preciso aplicar trabajo y, aun así, algo en el universo nunca vuelve a ser igual.

3.1.1. El segundo principio y los procesos adiabáticos

Si se considera un sistema simple (fluido puro) y se adoptan como variables independientes la presión y el volumen, de la ecuación (2.28) es posible escribir

$$đQ = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V \mathrm{d}P + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P + P\right]\mathrm{d}V \tag{3.1}$$

de tal modo que para un proceso adiabático ($đQ = 0$), se establece la ecuación diferencial

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}V} = -\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V^{-1}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P + P\right] \tag{3.2}$$

cuya solución son aquellas curvas del diagrama *P-V* (ver Figura 1.5) por las cuales transcurre el proceso cuando se lleva a cabo de modo reversible.

Desde el punto de vista estrictamente matemático, lo primero que hay que estudiar es la existencia de solución de la ecuación (3.2), que en caso afirmativo consiste en una familia de curvas $P = P(V,\sigma)$, donde σ es un parámetro que «etiqueta» cada una de ellas. Afortunadamente, no es preciso un estudio analítico para concluir que existe solución de (3.2), ya que el resultado experimental mostrado en la Figura 1.5 proporciona una *curva adiabática* solución de la ecuación diferencial (3.2); asimismo, al repetir el proceso adiabático partiendo de diferentes valores iniciales de (P, V), se genera una familia de curvas $P = P(V,\sigma)$.

Razonando en términos de la Termodinámica, la relación funcional $P = P(V,\sigma)$ otorga al parámetro σ el carácter de variable de estado, de tal modo que no sólo actúa como mera «etiqueta» de cada una de las curvas, sino como una propiedad termodinámica cuyo valor permanece constante durante el proceso adiabático. La condición de propiedad termodinámica de σ permite escribir la dependencia funcional $U = U(\sigma,V)$ a partir de la cual es posible escribir

$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial \sigma}\right)_V \mathrm{d}\sigma + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\sigma \mathrm{d}V \tag{3.3}$$

Al introducir la variable

$$\tau = \left(\frac{\partial U}{\partial \sigma}\right)_V \tag{3.4}$$

y sustituir (3.3) en (2.28), se llega al resultado

$$\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{\sigma} + P\right] \mathrm{d}V = đQ - \tau \mathrm{d}\sigma \tag{3.5}$$

igualdad válida para cualquier sistema simple.

El carácter general de (3.5) hace que sea aplicable a un proceso adiabático ($đQ = 0$) como caso particular; ahora bien, se ha establecido que durante un proceso adiabático $\sigma = \text{const}$ ($\mathrm{d}\sigma = 0$) y, en consecuencia, ha de anularse (3.5). Esta conclusión implica que también es nulo el primer miembro de (3.5), lo cual es equivalente a establecer la relación

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{\sigma} = -P \tag{3.6}$$

que ha de satisfacerse para cualquier proceso, sea o no adiabático.

Al sustituir (3.6) en (3.5) se concluye que la forma diferencial de calor admite a como factor integrante

$$đQ = \tau \mathrm{d}\sigma \tag{3.7}$$

Posiblemente, algún lector sienta cierta perplejidad ante este resultado, ya que es casi seguro que alguna vez haya escuchado que la existencia de denominador integrante de $đQ$ es un resultado inherente al segundo principio de la Termodinámica, en tanto que (3.7) se ha deducido a partir de consideraciones basadas en el primer principio[2]. Desde el punto de vista formal ello no es sorprendente, ya que las formas diferenciales en dos dimensiones admiten factor (denominador) integrante, siempre que se satisfagan unas mínimas condiciones de regularidad (lo que sucede para las situaciones consideradas habitualmente en Termodinámica); por otra parte, con el fin de que los cursos de Termodinámica sean lo más sencillo posible desde el punto de vista didáctico, se suelen restringir al estudio de sistemas con solo dos grados de libertad, aunque rara vez se explicita que el resultado (3.7) se obtiene sin «necesidad» del segundo principio.

[2] Conviene resaltar que en nuestra argumentación también se recurre al resultado experimental mostrado en la Figura 1.5. Por ello, puede afirmarse que la primera «manifestación» del segundo principio de la Termodinámica es la propia existencia de curvas adiabáticas.

Ahora bien, ¿se verificará la ecuación homóloga de (3.7) para sistemas generales con L grados de libertad? Para responder a este interrogante comenzaremos por escribir de forma conjunta de (2.21) y (1.4), es decir

$$đQ = \mathrm{d}U - \sum_{i=1}^{L-1} X_i \mathrm{d}Y_i \tag{3.8}$$

de tal modo que para los procesos adiabáticos ha de satisfacerse la ecuación diferencial

$$\mathrm{d}U - \sum_{i=1}^{L-1} X_i \mathrm{d}Y_i = 0 \tag{3.9}$$

que, a diferencia de (3.2), no tiene como solución una familia de curvas, sino de *superficies* del tipo $\sigma(U,Y_1, \cdots , Y_{L-1}) = C$, de las que la mostrada en la Figura 3.2 es un caso particular. Ahora bien, ¿a qué tipo de argumentos de orden físico habrá que recurrir para demostrar que sólo las superficies $\sigma(U,Y_1, \cdots , Y_{L-1}) = C$ son solución de (3.9)?

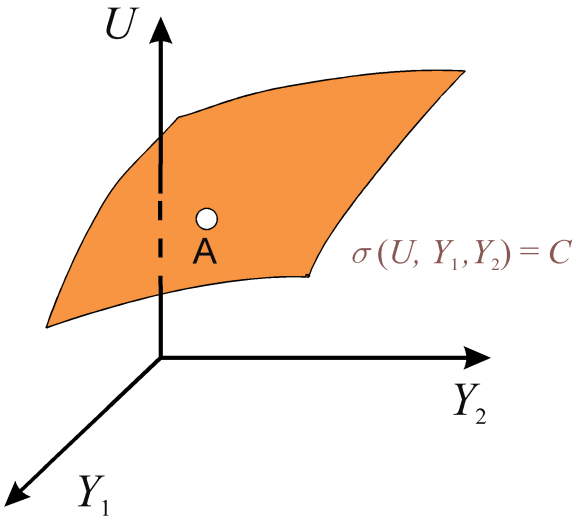

Figura 3.2. Superficie adiabática en un diagrama de variables de estado.

Con el fin de facilitar la discusión, va a considerarse un sistema con 3 grados de libertad (es decir, susceptible de realizar dos tipos de trabajo aso-

ciados con los desplazamientos Y_1 e Y_2, respectivamente). Si el sistema se encuentra en un estado de equilibrio (representado por el punto A del diagrama de la Figura 3.2), podemos preguntarnos si los estados a los que «llega» después de un proceso adiabático reversible únicamente pueden estar contenidos en una superficie que pasa por A, o también pueden estar situados fuera de ella (caso del punto de B de la Figura 3.3). Para responder a este interrogante se consideran los procesos esquematizados en la Figura 3.3 (para los cuales se construye la Tabla 3.1) y se utiliza el enunciado de Kelvin-Planck como criterio para establecer si un proceso puede o no tener lugar

Tabla 3.1

Etapa	Proceso	ΔU	Calor	Trabajo
A→B	Adiabático	$U_B - U_A$	0	$W_{AB} = U_B - U_A$
B→C	No adiabático	$U_C - U_B$	$Q_{BC} = U_C - U_B$	0
C→A	Adiabático	$U_A - U_C$	0	$W_{CA} = U_A - U_C$
ciclo ABCA		0	$U_C - U_B$	$U_B - U_C$

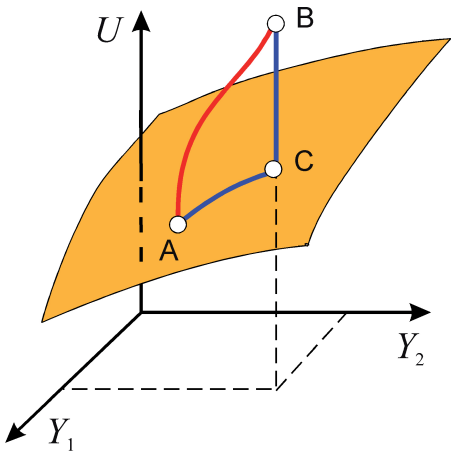

Figura 3.3. La curva de color azul contenida en la superficie representa un proceso adiabático reversible, en tanto que la curva roja indica que se ha pasado de forma adiabática e irreversible del estado A al B. Conviene tener presente que esta curva no constituye el lugar geométrico de estados del sistema, ya que un proceso irreversible no puede representarse en el espacio de variables de estado.

El enunciado de Kelvin-Planck exige que en un proceso cíclico no puede darse una conversión íntegra de calor en trabajo. De acuerdo con la Tabla 3.1, para el ciclo ABCA se verifican las desigualdades

$$Q = U_C - U_B < 0, \qquad W = U_B - U_C > 0 \tag{3.10a}$$

lo que equivale a decir que el sistema recibe trabajo y lo convierte íntegramente en calor; en consecuencia, no se contradice el enunciado de Kelvin-Planck y, en principio, el proceso sería posible. Ahora bien, si todas las etapas del ciclo fueran reversibles, se puede invertir su sentido y realizar el ciclo ACBA, que satisface

$$Q = U_B - U_C > 0, \qquad W = U_C - U_B < 0 \tag{3.10b}$$

lo cual supone conversión íntegra de calor en trabajo. Esta contradicción con el enunciado de Kelvin-Planck sólo puede superarse admitiendo que ningún proceso adiabático reversible puede llevar a estados situados fuera de una superficie que contiene al estado inicial.

Sin embargo, si el proceso adiabático AB se hubiera llevado a cabo de forma irreversible, siguen siendo válidos los balances energéticos de la Tabla 3.1 y las desigualdades (3.10a), por lo que el proceso puede llevarse a cabo siempre que se verifique que la energía interna del estado final sea superior a la del inicial.

En consecuencia, al considerar el espacio de las variables de estado, los procesos adiabáticos están sometidos a unas *restricciones geométricas* asociadas al enunciado de Kelvin-Planck del segundo principio de la Termodinámica. De acuerdo con ellas, los procesos adiabáticos reversibles sólo pueden transcurrir a través de estados «contenidos» en una superficie (un ejemplo vulgar, pero sumamente intuitivo, puede ser imaginar las capas de una cebolla) y únicamente se puede «saltar» de una superficie a otra mediante un proceso adiabático irreversible. Por consiguiente, los estados contenidos en una superficie no son accesibles por vía adiabática reversible desde un estado situado en otra superficie, aun cuando ambas estén infinitamente próximas (tal es lo que se conoce como *inaccesibilidad adiabática*).

Como asimilar una superficie adiabática a la capa de una cebolla no parece dar una imagen especialmente rigurosa de la Termodinámica, se recomienda al lector que la misma idea la exprese de modo algo más formal

Enunciado de Carathéodory. Para todo estado de equilibrio existen estados infinitamente próximos, que son inaccesibles desde él por vía adiabática reversible [Buchdahl (1949); Chandrasekhar (1958)].

En términos matemáticos las superficies adiabáticas son relaciones funcionales $\sigma = \sigma(U,Y_1, \cdots , Y_{L-1})$, lo que de acuerdo con el formalismo termodinámico justifica la hipótesis de considerar a σ como una variable de estado cuyo valor permanece constante durante los procesos adiabáticos reversibles. Asimismo, en el Apéndice 3A se demuestra que la existencia de σ (justificada a partir del enunciado de Kelvin-Planck) conduce necesariamente a la igualdad (3.7), lo cual permite afirmar que la existencia de denominador integrante de la forma diferencial de calor đQ es una consecuencia del segundo principio de la Termodinámica.

Para concluir este apartado, se presenta un resumen de la «geometría» de los procesos adiabáticos.

Aspectos geométricos inherentes a los procesos adiabáticos

- Por todo punto A, representativo de un estado de equilibrio, pasa una superficie adiabática.
- Cualquier proceso adiabático reversible que parta de A solo puede transcurrir a través de estados contenidos en la superficie adiabática.
- Los procesos adiabáticos irreversibles que parten de A conducen a estados situados fuera de la superficie adiabática, siempre que la energía interna del estado final sea superior a la del inicial.

3.2. La entropía

Tal y como se ha visto anteriormente, el principio cero y el primer principio han introducido en el formalismo termodinámico las variables de estado temperatura y energía interna, respectivamente. Esta pauta de «presentar en sociedad» nuevas funciones de estado también se cumple para el segundo principio de la Termodinámica y no es difícil asignar el papel a $\sigma = \sigma(U,Y_1,$

$\cdots, Y_{L-1}$), ya que posee un significado físico bien definido, cual es permanecer constante durante los procesos adiabáticos reversibles. Sin embargo, de todo lo expuesto en este capítulo solo se conoce la existencia de σ y su significado físico, lo cual no despeja la indeterminación que subyace en el hecho de poder definir funciones $\xi = \xi(\sigma)$ que también satisfacen la condición de permanecer constantes durante un proceso adiabático reversible. Por consiguiente, es preciso estudiar qué función de estado asociada con las superficies adiabáticas es la más adecuada desde el punto de vista físico; para ello es preciso efectuar un tratamiento formal cuya exposición detallada se omite, remitiendo al lector interesado a referencias más especializadas [Criado-Sancho y Casas-Vázquez (2004), págs. 72-75; Chandrasekhar (1958)]. La argumentación puede estructurarse en los puntos siguientes:

1. Caso de existir un denominador integrante de đQ existen infinitos más.
2. La función τ que aparece en (3.7) puede factorizarse como producto de dos términos, uno de los cuales depende sólo de la temperatura, de tal modo que
$$đQ = \Xi(T)\Sigma(\sigma)\mathrm{d}\sigma \tag{3.11}$$
3. De entre las infinitas funciones Ξ puede elegirse $\Xi(T) = T$, en cuyo caso el elemento diferencial de calor viene dado por[3]
$$đQ = T\mathrm{d}S \tag{3.12}$$

donde S es la función de estado denomina entropía.

3.2.1. Ley de crecimiento de la entropía

Resulta trivial que la expresión diferencial de la entropía se deduce de (3.12)

$$\mathrm{d}S = \frac{đQ}{T} \tag{3.13}$$

aunque solo es aplicable a procesos en los cuales el calor se intercambie de manera reversible; sin embargo, su carácter de variable de estado implica que el cambio de entropía ΔS que acompaña a todos los procesos que par-

[3] Conviene insistir en que la temperatura absoluta no es el único denominador integrante que admite đQ. En tal sentido, puede ser interesante consultar [Weiss (2006)].

ten del mismo estado de equilibrio inicial y llevan al mismo estado de equilibrio final es siempre el mismo, independientemente de que el proceso sea o no reversible. Así, cuando un sistema experimenta un proceso irreversible entre los estados A y B, la variación de entropía puede determinarse considerando algún proceso reversible que partiendo de B lleve al sistema al estado A. De este modo se habría efectuado el ciclo termodinámico ABA, para el cual se efectúan los balances energéticos detallados en la Tabla 3.2

Tabla 3.2

Proceso	Calor	Trabajo
A→B (Irreversible)	đQ'	đW'
B→A (Reversible)[4]	–đQ	–đW
ciclo (ABA)	đQ' – đQ	đW' – đW

Ahora bien, puesto para que el ciclo se verifica đQ' – đQ = –(đW' – đW), el enunciado de Kelvin-Planck exige que đQ' < đQ, ya que en caso contrario se estaría ante un proceso cíclico en el que se convierte íntegramente calor en trabajo. Al tener en cuenta (3.13), es posible establecer la desigualdad

$$\mathrm{d}S = \frac{đQ}{T} > \frac{đQ'}{T} \tag{3.14}$$

por lo que al considerar un proceso adiabático irreversible (đQ' = 0) se concluye que dS > 0, lo que pone de manifiesto que la entropía de un sistema aislado aumenta cuando en él se produce un proceso irreversible. Esta conclusión se conoce como *ley de crecimiento de la entropía* y permite establecer la direccionalidad de los procesos fuera de equilibrio[5] de acuerdo con los criterios siguientes:

1. Los procesos que tienen lugar de forma espontánea, vienen acompañados por un aumento de entropía.

[4] El calor y el trabajo de un proceso reversible que lleve de A a B se denotan por đQ y đW, respectivamente.

[5] El estudio de los procesos irreversibles introduce la variable tiempo en el formalismo termodinámico. La «direccionalidad» en el tiempo la determina la ley de crecimiento de la entropía, a la que se asocia con el término *flecha del tiempo* (time arrow) [Eddington (1928)].

2. Un sistema aislado alcanza el equilibrio cuando su entropía se hace máxima.

El carácter general de las conclusiones anteriores, permite enunciar el segundo principio del modo siguiente:

Segundo principio de la Termodinámica

Existe una variable de estado denominada *entropía* dotada de las propiedades siguientes:

- Es una variable extensiva.
- No se conserva en los sistemas aislados.
- Su variación en cualquier sistema durante un proceso en el cual se intercambia una cantidad infinitesimal de calor viene dada por:

$$\frac{đQ}{T}\begin{cases} = \mathrm{d}S & \text{(Proceso reversible)} \\ < \mathrm{d}S & \text{(Proceso irreversible)} \end{cases} \tag{3.15}$$

3.2.2. Dependencia de la entropía con respecto a otras variables de estado

Al expresar de forma conjunta las ecuaciones (2.29), (2.37) y (3.13), la expresión diferencial de la entropía viene dada por

$$\mathrm{d}S = \frac{C_V}{T}\mathrm{d}T + \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right]\mathrm{d}V \tag{3.16}$$

de la cual se siguen las relaciones siguientes:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T} \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] \tag{3.17}$$

Al aplicar el criterio de igualdad de las derivadas cruzadas [ecuaciones (1.10)-(1.12)] se llega a la expresión

$$\left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{C_V}{T}\right)\right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left\{\frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right]\right\}\right]_V \tag{3.18}$$

que teniendo en cuenta (2.37) y (1.10) permite escribir

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] \tag{3.19}$$

La comparación de (3.19) con la segunda de las igualdades (3.17) conduce al resultado

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \tag{3.20}$$

que permite expresar la derivada de la entropía en términos de la ecuación de estado.

A continuación se presentan los resultados análogos en el caso de utilizar las parejas de variables independientes $\{T,P\}$ y $\{P,V\}$; los detalles del cálculo se presentan en el Ejercicio A3.8 y el tratamiento de sistemas generales con L grados de libertad puede encontrarse en Criado-Sancho y Casas-Vázquez (2004).

Expresiones diferenciales de la entropía de un sistema simple

$$\mathrm{d}S = \frac{C_V}{T}\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}V \tag{3.21}$$

$$\mathrm{d}S = \frac{C_P}{T}\mathrm{d}T - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \mathrm{d}P \tag{3.22}$$

$$\mathrm{d}S = \frac{C_V}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \mathrm{d}P + \frac{C_P}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \mathrm{d}V \tag{3.23}$$

3.3. Tercer principio de la Termodinámica

El estudio de cómo se comporta un sistema en el cero absoluto conduce al establecimiento del tercer principio de la Termodinámica, que a diferencia de los otros principios, no introduce ninguna nueva función de estado en el formalismo y se formula en términos relativos a los hechos físicos siguientes:

- Toda variación de entropía en el cero absoluto es nula.
- El cero absoluto es una situación física inaccesible.
- La entropía puede poseer el valor cero para $T = 0$.

Por consiguiente, es preciso establecer una formulación lo suficientemente «compacta», que permita dar razón de lo que acaba de exponerse mediante un enunciado lo más conciso posible. Tal y como se ha venido haciendo en los casos anteriores, el enunciado se formula tras generalizar comportamientos empíricos, dándoles así carácter «universal». Aunque se dispone de numerosos resultados, extraídos de experimentos realizados en las proximidades del cero absoluto, el tercer principio de la Termodinámica puede formularse teniendo en cuenta únicamente las conclusiones experimentales que se detallan a continuación

Comportamiento experimental al aproximarse al cero absoluto:

Tienden a anularse las capacidades caloríficas

$$\lim_{T\to 0} C_V = 0 \qquad \lim_{T\to 0} C_P = 0 \tag{3.24}$$

El coeficiente de dilatación cúbica tiende a cero

$$\lim_{T\to 0} \alpha = 0 \tag{3.25}$$

El coeficiente de compresibilidad isoterma no tiende a cero

$$\lim_{T\to 0} \kappa \neq 0 \tag{3.26}$$

Asimismo, conviene resaltar que al tener en cuenta la ecuación (2.42), los resultados anteriores implican, necesariamente, que también el coeficiente de aumento de presión ha de anularse en el cero absoluto; es decir

$$\lim_{T\to 0} \beta = 0 \tag{3.27}$$

Si se establece como hipótesis de trabajo que la función entropía puede expresarse mediante el desarrollo en serie

$$S(T,\lambda) = S_0(\lambda) + S_1(\lambda)T + S_2(\lambda)T^2 + \cdots \tag{3.28}$$

donde la variable λ sirve para indicar la presión o el volumen, las derivadas de la entropía vienen dadas por los respectivos desarrollos

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\lambda} = S_1(\lambda) + 2S_2(\lambda)T + 3S_3(\lambda)T^2 + \cdots \tag{3.29}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \lambda}\right)_{T} = \frac{\mathrm{d}S_0(\lambda)}{\mathrm{d}\lambda} + \frac{\mathrm{d}S_1(\lambda)}{\mathrm{d}\lambda}T + \frac{\mathrm{d}S_2(\lambda)}{\mathrm{d}\lambda}T^2 + \cdots \tag{3.30}$$

Al tener en cuenta (3.21), (3.22) y (3.29), la capacidad calorífica C_λ (donde $\lambda = V,P$) viene dada por

$$C_\lambda = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\lambda} = S_1(\lambda)T + 2S_2(\lambda)T^2 + 3S_3(\lambda)T^3 + \cdots \tag{3.31}$$

que pone de manifiesto que C_λ se anula en el límite $T \to 0$, lo cual está de acuerdo con el comportamiento experimental plasmado en las igualdades (3.24).

Por otra parte, al tomar el límite $T \to 0$ en (3.30), se obtiene el resultado

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial S}{\partial \lambda}\right)_{T} = \frac{\mathrm{d}S_0(\lambda)}{\mathrm{d}\lambda} \tag{3.32}$$

que permite considerar los casos siguientes:

***Caso* 1** ($\lambda = V$)

La derivada de la entropía con respecto al volumen viene dada por (3.20) y al tener en cuenta (2.39) y (3.27), es posible establecer las igualdades

$$\frac{\mathrm{d}S_0(V)}{\mathrm{d}V} = \lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T} = \lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{T} = \lim_{T\to 0} P\beta = 0 \tag{3.33}$$

lo que pone de manifiesto que S_0 es una constante.

***Caso* 2** ($\lambda = P$)

En este caso, la derivada de la entropía viene dada en (3.22) y de acuerdo con (2.38) y (3.25), se llega a las igualdades

$$\frac{\mathrm{d}S_0(P)}{\mathrm{d}P} = \lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \lim_{T\to 0} V\alpha = 0 \tag{3.34}$$

que confirma la conclusión anterior acerca de la constancia de S_0.

Los resultados puestos de manifiesto en (3.33) y (3.34) permiten escribir la entropía en la forma

$$S(T,\lambda) = S_0 + S_1(\lambda)T + S_2(\lambda)T^2 + \cdots \tag{3.35}$$

expresión de la que se sigue que para cualquier proceso isotermo la variación que experimenta la entropía viene dada por

$$(\Delta S)_T = \Delta S_1(\lambda)T + \Delta S_2(\lambda)T^2 + \cdots \tag{3.36}$$

de tal modo que en el límite $T \to 0$ se verifica

$$\lim_{T\to 0}(\Delta S)_T = 0 \tag{3.37}$$

igualdad que constituye el *postulado de Nernst*.

Tal y como se demuestra en el Apéndice 3B, el postulado de Nernst implica que no es posible alcanzar la temperatura $T = 0$, limitación que se conoce como *inaccesibilidad del cero absoluto* y pone de manifiesto que el cero de la escala absoluta tiene un significado físico que va más allá de lo que sería mero convenio al definir una escala de temperaturas[6]. Ello está de acuerdo con la hipótesis de una conexión universal entre los límites más bajos de la energía (utilizada en vez de la temperatura en el tratamiento de sistemas generales) y la entropía de un sistema físico cualquiera [Wilks (1961)]; en tal contexto, el tercer principio es un caso particular de que tanto la energía como la entropía de un sistema físico cualquiera pueden alcanzar su valor más pequeño que se considera cero[7].

Puesto, que la inaccesibilidad del cero implica que ha de verificarse el teorema de Nernst, se estaría ante dos formulaciones equivalentes del tercer principio:

---

[6] Puede ser interesante resaltar que la escala de temperatura absoluta se construye a partir del comportamiento universal para $P \to 0$ y que el cero absoluto asociado con ella da razón del comportamiento, también universal, cuando $T \to 0$.

[7] Cuando es cero el valor de la energía, la entropía se anula; sin embargo, la proposición inversa no es necesariamente cierta.

Tercer principio de la Termodinámica

Enunciado de Nernst

Todos los procesos que experimente un sistema en el cero absoluto son isoentrópicos.

Inaccesibilidad del cero absoluto

Es imposible alcanzar la temperatura $T = 0$.

Con relación al comportamiento en el cero absoluto, Planck propuso una nueva hipótesis al afirmar que para $T = 0$ la entropía de un sistema no solo es constante, sino que su valor es cero. Esta afirmación otorga a la entropía un carácter absoluto, ya que a diferencia de lo que sucede con la energía interna, su valor no depende de ningún estado de referencia. La hipótesis de Planck se formula del modo siguiente:

Enunciado de Planck

El valor de la entropía de un sólido o de un líquido puro se anula en el cero absoluto. Es decir

$$\lim_{T \to 0} S = 0 \tag{3.38}$$

Resulta evidente que los enunciados de Nernst y de Planck no son equivalentes, ya que el segundo es mucho más restrictivo que el primero y requiere especificar bajo qué condiciones puede aplicarse [Gutzow y Schmelzer (2009)]; asimismo, el enunciado de Planck, solo se puede entender de forma satisfactoria a partir de conceptos de Mecánica Estadística. De todas formas, ha de tenerse presente que el tercer principio no afecta a la estructura formal de la Termodinámica y basta el postulado de Nernst para llevar a cabo un estudio satisfactorio desde un punto de vista macroscópico.

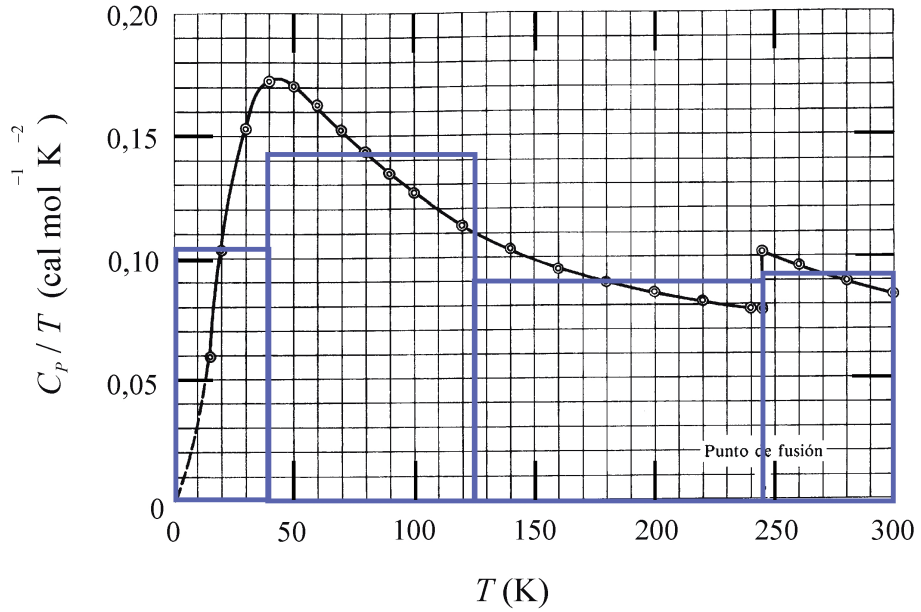

Figura 3.4. Representación gráfica de la capacidad calorífica del nitrometano en función de la temperatura (curva de trazo negro). Los rectángulos azules se utilizan para calcular el área comprendida entre la curva y el eje de abscisas.

Ejercicio 3.1

A partir de datos experimentales tomados de la bibliografía de Jones y Giauque (1947), se ha construido la curva de la Figura 3.4 que corresponde al cociente C_p / T del nitrometano a 1 atm de presión.

La sustancia mencionada funde a 244,7 K, proceso que requiere que el sistema reciba 2319 cal mol^{-1} y que da lugar al salto que se observa en la curva.

Determínese el valor de la entropía del nitrometano líquido a 1 atm y 300 K.

Solución

De acuerdo con (3.22), al mantener constante la presión, la variación de entropía viene dada por

$$\Delta S(T) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T} \mathrm{d}T \tag{3.39}$$

Asimismo, en el caso que se está considerando también ha de tenerse en cuenta la contribución

$$\Delta S_{\text{fusión}} = \frac{Q_{\text{fusión}}}{T_{\text{fusión}}} \tag{3.40}$$

debida al proceso de fusión.

Por consiguiente, la entropía del nitrometano líquido viene dada por

$$S(T) = S(0) + \int_0^{244,7} \frac{C_P(\text{sólido})}{T'} \mathrm{d}T' + \frac{2319}{244,7} + \int_{244,7}^{300} \frac{C_P(\text{líquido})}{T'} \mathrm{d}T' \tag{3.41}$$

Las integrales anteriores se pueden calcular de forma gráfica efectuando la suma de los rectángulos que se indican en la Figura 3.4, con lo cual se obtiene el valor 31,2 cal K^{-1} mol^{-1}. Conviene tener presente que tal método es sumamente rudimentario y su precisión necesariamente baja; por ello, no tiene nada de extraño que al realizar los cálculos diferentes personas, no se obtengan exactamente los mismos resultados. Hecha esta puntualización, el valor que se obtiene para la entropía pedida es 170 J K^{-1} mol^{-1}.

APÉNDICE 3A

Denominador integrante de đQ para un sistema general

La existencia de σ permite considerar la dependencia funcional $U = U(\sigma, Y_1, \cdots, Y_{L-1})$ y escribir la siguiente expresión diferencial de la energía interna

$$\mathrm{d}U = \tau \mathrm{d}\sigma + \sum_{i=1}^{L-1} \left(\frac{\partial U}{\partial Y_i} \right)_{\sigma, Y_k \neq Y_i} \mathrm{d}Y_i \tag{3A.1}$$

donde se ha definido la nueva variable

$$\tau = \left(\frac{\partial U}{\partial \sigma} \right)_{Y_i} \tag{3A.2}$$

Al comparar (3A.1) con (3.8), se establece la igualdad

$$\tau \mathrm{d}\sigma + \sum_{i=1}^{L-1} \left(\frac{\partial U}{\partial Y_i} \right)_{\sigma, Y_k \neq Y_i} \mathrm{d}Y_i = đQ + \sum_{i=1}^{L-1} X_i \, \mathrm{d}Y_i \tag{3A.3a}$$

que puede reordenarse del modo siguiente

$$\sum_{i=1}^{L-1} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial Y_i} \right)_{\sigma, Y_k \neq Y_i} - X_i \right] \mathrm{d}Y_i = đQ - \tau \mathrm{d}\sigma \tag{3A.3b}$$

Ahora bien, para un proceso adiabático se satisfacen de forma simultánea las condiciones $đQ = 0$ y $\mathrm{d}\sigma = 0$, lo cual implica que el primer miembro de (3A.3b) ha de ser necesariamente nulo y, para ello, deben cumplirse las relaciones

$$\left(\frac{\partial U}{\partial Y_i} \right)_{\sigma, Y_k \neq Y_i} = X_i \qquad (i = 1, \ldots, L-1) \tag{3A.4}$$

Asimismo, de lo anterior se concluye que

$$đQ = \tau \mathrm{d}\sigma \tag{3A.5}$$

lo que pone de manifiesto que la forma diferencial de calor admite denominador integrante.

APÉNDICE 3B

Inaccesibilidad del cero absoluto

El postulado de Nernst implica la inaccesibilidad del cero absoluto

Al hacer uso de la ecuación (3.31) para conocer la derivada de la entropía con respecto a la temperatura, la variación de entropía en un proceso en que se mantiene λ constante viene dada por la expresión

$$S(T, \lambda) = S(0, \lambda) + I_\lambda (T) \tag{3B.1}$$

en la que se ha introducido la función $I_\lambda\,(T)$ definida como

$$I_\lambda(T) = \int_0^T \frac{C_\lambda}{T'}\,\mathrm{d}T' \tag{3B.2}$$

donde el integrando debe ser estrictamente positivo, con lo cual $I_\lambda\,(T) > 0$.

Al considerar el proceso adiabático A → B, la variación de entropía ha de satisfacer la condición $S_A \leq S_B$, dependiendo de que la transformación sea o no reversible. En consecuencia, es posible escribir

$$I_{\lambda_A}(T_A) \leq S(0,\lambda_B) - S(0,\lambda_A) + I_{\lambda_B}(T_B) \tag{3B.3}$$

y al tener en cuenta que el postulado de Nernst

$$S(0,\lambda_B) - S(0,\lambda_A) = \lim_{T\to 0}(\Delta S)_T = 0 \tag{3B.4}$$

se concluye que

$$I_{\lambda_A}(T_A) \leq I_{\lambda_B}(T_B) \tag{3B.5}$$

Ahora bien, si se admite la hipótesis de que el proceso alcanza el cero absoluto (T_B = 0), ello conlleva la anulación de $I_{\lambda_B}(T_B)$ y de acuerdo con (3B.5) se sigue que $I_{\lambda_A}(T_A) \leq 0$. Esto último constituye una contradicción [ya que $I_{\lambda_A}(T_A)$ debe ser estrictamente positiva] que solo puede superarse exigiendo que T_B no sea nunca cero.

La inaccesibilidad del cero absoluto implica el postulado de Nernst

Si se considera un proceso adiabático reversible, la expresión conjunta de las ecuaciones (3B.3) y (3B.4) viene dada por:

$$I_{\lambda_A}(T_A) - I_{\lambda_B}(T_B) = \lim_{T\to 0}(\Delta S)_T \tag{3B.6}$$

Si se acepta que el proceso permite alcanzar la temperatura T_B = 0, el hecho de que $I_{\lambda_A}(T_A)$ sea estrictamente positiva conduce a la desigualdad $\lim_{T\to 0}(\Delta S)_T > 0$, es decir: la accesibilidad del cero absoluto implica necesariamente que no se satisface (3.37). Por consiguiente, el postulado de Nernst sólo puede verificarse si el cero absoluto es inaccesible.

EJERCICIOS DE AUTOEVALUACIÓN

Ejercicio A3.1

Si se considera el cociente đQ/T, puede afirmarse que:

a) No puede relacionarse con ninguna variable de estado, ya que đQ no es una propiedad del sistema.
b) Si đQ se intercambia de forma reversible, coincide con el valor de la entropía.
c) Coincide con dS, sea o no reversible el proceso.
d) Corresponde al incremento diferencial de una variable de estado diferente de la entropía.

Ejercicio A3.2

En un diagrama de variables de estado cada estado de equilibrio viene representado por un punto P.

a) La inaccesibilidad adiabática implica que existen puntos por los que no pasa ninguna superficie adiabática.
b) Todo proceso adiabático que tenga a P como estado inicial conduce necesariamente a un punto situado sobre la superficie adiabática que pase por P.
c) Ningún proceso adiabático, que tenga a P como estado inicial, puede conducir a un estado final que no esté contenido en la superficie adiabática que pase por P.
d) En un diagrama presión-volumen por el punto P no pueden pasar una curva isoterma y otra adiabática.

Ejercicio A3.3

Cuando en el seno de un sistema se produce un proceso irreversible:

a) La entropía del sistema aumenta siempre, sea o no aislado el sistema.
b) La variación de entropía del sistema es nula si el sistema es aislado.
c) La entropía del universo (conjunto constituido por el sistema más el exterior) aumenta, necesariamente.
d) La entropía del sistema aumenta si se trata de un sistema aislado.

Ejercicio A3.4

Cuál es el signo de la variación de entropía que se produce en los casos siguientes:

a) Negativo para una compresión reversible en la que se mantenga constante la energía interna.
b) Positivo para una compresión adiabática reversible.
c) Negativo para un aumento de presión que tenga lugar de forma isoterma.
d) Negativo para una compresión adiabática reversible.

Ejercicio A3.5

Con relación al tercer principio puede afirmarse que:

a) La inaccesibilidad del cero absoluto es una consecuencia de la formulación de Carathéodory.
b) Los enunciados de Nernst y de Planck son completamente equivalentes.
c) Permite justificar que el coeficiente de compresibilidad isoterma no se anule en el cero absoluto.
d) En el cero absoluto la entropía deja de depender de la presión.

Ejercicio A3.6

Un mol de helio (cuya capacidad calorífica molar vale c_V = 12,47 J K^{-1} mol^{-1}) se calienta desde 320 K a 350 K, procediendo a hacerlo mediante una secuencia de etapas en cada una de las cuales el gas (cuyo volumen permanece constante) recibe una energía de 0,5 J.

Indíquese cuáles de las siguientes proposiciones son correctas.

a) El incremento ΔT del gas es diferente en cada etapa.
b) El incremento ΔT es el mismo en cada etapa, e igual a 0,01 K.
c) El incremento ΔS es el mismo en cada etapa, e igual a $1{,}429\times10^{-3}$ J $K^{-1}mol^{-1}$.
d) El incremento ΔS sólo vale $1{,}429\times10^{-3}$J $K^{-1}mol^{-1}$ en la última etapa.

Ejercicio A3.7

Se confina un gas ideal en un cilindro provisto de émbolo y el conjunto se sumerge en un termostato a temperatura T_A. En la Figura 3.5 la curva continua corresponde a una isoterma y las curvas de trazos indican expansiones irreversibles cuando se mantiene constante la presión (P_B y P_C, respectivamente).

a) La variación de entropía es la misma en los tres procesos.
b) La variación de energía interna es la misma en los tres procesos.
c) Los tres procesos son isotermos, ya que el gas se encuentra en contacto con un sistema a T constante (termostato).
d) El calor intercambiado en el proceso AB es la suma de los calores intercambiados en AC y CB.

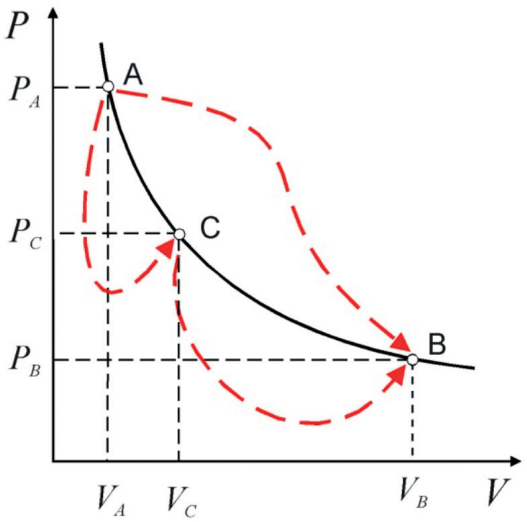

Figura 3.5.

Ejercicio A3.8

Dedúzcanse las ecuaciones (3.22) y (3.23)

Ejercicio A3.9

En un baño aislado del exterior, que contiene un 1 kg de agua a 20 ^{o}C, se introduce un trozo de hierro de 10 g a 200 ^{o}C. ¿Cuánto vale la variación de entropía que se produce?

Dato. La capacidad calorífica del hierro es 457 J $kg^{-1}K^{-1}$.

Ejercicio A3.10

Los denominados *gases ideales* son aquellos que satisfacen la ecuación (2.10) para toda la gama de presiones. Cuando 1 mol de gas ideal, que ocupa inicialmente un volumen de 0,02 m^3, experimenta un proceso isotermo que viene acompañada de un cambio de entropía de 38,28 J K^{-1}. ¿Cuál es el valor del volumen final?

Capítulo 4

Relaciones entre magnitudes Termodinámicas

4.1. Relación entre las ecuaciones de estado térmica y calórica.
  4.1.1. Sistema simple cuya energía interna sólo depende de T.
  4.1.2. Relación general entre ecuación de estado térmica y energía interna para un sistema simple.
4.2. Relación entre capacidades caloríficas y la ecuación de estado térmica.
  4.2.1. Ecuación de estado térmica de un sistema simple cuya capacidad calorífica sólo depende de la temperatura.
  4.2.2. Relación entre las capacidades caloríficas C_P y C_V.
4.3. Relaciones que se verifican en procesos adiabáticos.
  4.3.1. Procesos adiabáticos de un gas ideal.
Apéndice 4A. Relación entre derivadas parciales en termodinámica.

OBJETIVOS

General

Relacionar entre sí magnitudes termodinámicas a partir de la formulación conjunta del primero y segundo principio.

Específicos

1. Establecer la relación entre energía interna y ecuación de estado térmica.
2. Introducir la definición termodinámica de gas ideal.
3. Relacionar las capacidades caloríficas C_P y C_V a través de la ecuación de estado térmica.
4. Establecer las ecuaciones por las que se rigen los proceso adiabáticos reversibles.
5. Deducir de forma sistemática la relación entre las derivadas de magnitudes termodinámicas.

PALABRAS CLAVE

Ecuación de estado térmica	Coeficientes del virial
Ecuación de estado calórica	Relación entre capacidades caloríficas
Gas ideal	Procesos adiabáticos

IDEAS BÁSICAS

En los capítulos anteriores se ha explicado cómo la Termodinámica describe la realidad física, enunciando los principios en que se asienta para, a partir de ellos, construir el formalismo que permite manejar la información experimental mediante operaciones matemáticas. Con todo rigor puede afirmarse que el formalismo de la Termodinámica se construye a partir de las propiedades de la forma diferencial $đQ$ y de la información experimental que, en el caso de los sistemas simples, procede de dos tipos de magnitudes: las relacionadas con datos *P-V-T* (ecuación de estado térmica), por una parte, y las capacidades caloríficas por otra.

En este capítulo no se aportan nuevas consideraciones de orden físico, ya que solo se presentan herramientas matemáticas que permiten establecer relaciones entre las variables de estado de un sistema; así, aun con riesgo de simplificar en exceso, podría afirmarse que tiene por objeto expresar cualquier derivada de una magnitud termodinámica en términos de T, P, V, α, κ, C_P y C_V.

4.1. Relación entre las ecuaciones de estado térmica y calórica

Cuando en el Capítulo 2 se hace mención a la ecuación de estado y se proponen para ella las expresiones (2.22) en el supuesto más general, o la (2.27) cuando se considera un sistema simple (caso de un fluido puro), no se hace ninguna mención a cuáles deben ser las expresiones explícitas de las funciones $X_j(Y_1, \cdots, Y_m,T)$ y $U(Y_1, \cdots, Y_m,T)$, ni a la existencia de ningún criterio que establezca si una determinada ecuación de estado térmica es compatible con su homóloga calórica. Para un sistema simple la respuesta a este interrogante la proporciona la ecuación (3.19), deducida en el capítulo anterior, que puede escribirse en la forma

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \tag{4.1a}$$

y reordenarse del modo siguiente

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T^2\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{P}{T}\right)\right]_V \tag{4.1b}$$

Haciendo uso de (4.1a) o (4.1b) puede deducirse qué tipo de relación funcional $P = P(T,V)$ es compatible con una determinada expresión de la energía interna y viceversa. Así, pueden estudiarse los casos siguientes:

4.1.1. Sistema simple cuya energía interna sólo depende de T

Al tener en cuenta la hipótesis $U = U(T)$, la ecuación (4.1b) adopta la forma

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{P}{T}\right)\right]_V = 0 \tag{4.2}$$

que pone de manifiesto que el cociente P/T no depende de la temperatura, lo que implica ha de ser una función del volumen $\Psi(V)$. Por consiguiente, la ecuación de estado térmica puede ser cualquier expresión de la forma

$$P = T\Psi(V) \tag{4.3}$$

Aunque las ecuaciones (4.1a) o (4.1b) constituyen herramientas útiles, lo que acaba de exponerse pone de manifiesto que no permiten llegar a establecer la expresión explícita ni de la ecuación de estado térmica[1] ni de la energía interna, aunque sí definen de forma precisa qué restricciones han de respetarse.

---

[1] Por lo general, cuando se habla de «ecuación de estado» en los cursos de Termodinámica se está haciendo referencia a la *ecuación de estado térmica*. Rara vez se menciona la *ecuación de estado calórica*, en lugar de la cual se habla de «expresión de la energía interna».

Sin duda, el lector está familiarizado con la ecuación de estado del gas ideal [ver (2.10)], resultando inmediato comprobar que se trata de un caso particular de (4.3) al hacer $\Psi(V) = nR/V$. En consecuencia, la energía interna del gas ideal ha de ser función de la temperatura únicamente, por lo que constituye una tautología definir el gas ideal proponiendo su ecuación de estado (térmica) y la dependencia solo de T de la energía interna como cualidades independientes. Análogamente, ha de tenerse en cuenta que el hecho de que la energía interna de un sistema solo dependa de T no implica necesariamente que se trate del gas ideal. Por consiguiente, desde el punto de vista termodinámico el gas ideal[2] ha de definirse del modo siguiente

Gas ideal

Es un sistema que satisface la ecuación de estado

- ***Térmica***

$$PV = nRT \tag{4.4}$$

donde n es el número de moles de gas y R una constante cuyo valor es 8,3143 J mol^{-1} K^{-1}.

- ***Calórica***

Su energía interna viene dada por

$$U = \frac{3}{2}nRT \tag{4.5}$$

Ejercicio 4.1

A partir de la expresión diferencial de calor (2.34) y teniendo en cuenta que $đQ = T\mathrm{d}S$, hágase uso del criterio de igualdad de las derivadas cruzadas para escribir las derivadas $(\partial H/\partial P)_T$ y $(\partial S/\partial P)_T$ en términos de las variables P, V y T.

[2] Solo los gases ideales monoatómicos poseen la energía interna propuesta en (4.5). Para evitar precisar si se considera un gas monoatómico o poliatómico, suele afirmarse que su energía interna solo depende de la temperatura, sin precisar la forma explícita de la función $U(T)$.

Demuéstrese que si la energía interna y la entalpía de un sistema solo dependen de la temperatura, su ecuación de estado es del tipo $PV = CT$ donde C es una constante.

Solución

Al tener en cuenta la igualdad $đQ = T\mathrm{d}S$, la expresión (2.34) conduce a la siguiente expresión diferencial de la entropía

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \mathrm{d}T + \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V\right]\mathrm{d}P \tag{4.6}$$

y al igualar las derivadas cruzadas, se obtiene

$$\frac{1}{T}\frac{\partial^2 H}{\partial T \partial P} = -\frac{1}{T^2}\left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V\right] + \frac{1}{T}\left[\frac{\partial^2 H}{\partial P \partial T} - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right] \tag{4.7}$$

de donde resulta inmediato concluir que

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{4.8}$$

que constituye la ecuación homóloga de (4.1a).

Por otra parte, de (4.6) resulta trivial que

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V\right] \tag{4.9}$$

y al hacer uso de (4.8) se llega al resultado

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{4.10}$$

que está de acuerdo con la ecuación (3.22).

Se estableció anteriormente que la ecuación de estado de un sistema cuya energía interna sólo depende de T viene dada por $P = T\Psi(V)$ y de ella se deduce

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\frac{1}{T}\frac{\Psi}{\mathrm{d}\Psi/\mathrm{d}V}$$

Al sustituir en (4.8) y teniendo en cuenta que por hipótesis H sólo depende de T, se llega a la ecuación diferencial

$$\Psi + V\frac{\mathrm{d}\Psi}{\mathrm{d}V} = 0$$

que tiene por solución $\Psi(V) = C/V$. Al sustituir en (4.3) se obtiene la ecuación de estado propuesta en el enunciado.

4.1.2. Relación general entre ecuación de estado térmica y energía interna para un sistema simple

En el Capítulo 2 se hizo referencia a que todos los gases tienden a un comportamiento común en el límite $P \to 0$ (véase Figura 2.3). Si se considera que para presiones suficientemente bajas la mayor parte de los fluidos se convierten en gases, puede afirmarse que para $P \to 0$ los sistemas simples tienden a comportarse como gases ideales [tal y como pone de manifiesto (2.10)]. Puesto que al tender a cero la presión el volumen tiende a infinito, está justificado aceptar que la ecuación de estado térmica de un fluido simple admite el desarrollo en serie[3] siguiente

$$\frac{PV}{RT} = 1 + B_2(T)\frac{1}{V} + B_3(T)\frac{1}{V^2} + \cdots \qquad (4.11)$$

donde los coeficientes que aparecen de la serie se denominan *coeficientes del virial* y solo son función de la temperatura. Asimismo, por comodidad de notación se considera que el sistema consta de un solo mol.

---

[3] Nuevamente se resalta la importancia que tienen en el formalismo termodinámico los comportamientos experimentales en los límites $P \to 0$ y $T \to 0$. Tal y como se ha expuesto en los capítulos anteriores, a partir de ellos es posible definir la temperatura absoluta y el tercer principio de la Termodinámica.

Como paso previo a la aplicación de la ecuación (4.1b), se efectúa la derivación siguiente

$$\frac{1}{R}\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{P}{T}\right)\right]_V = \frac{\mathrm{d}B_2}{\mathrm{d}T}\frac{1}{V^2} + \frac{\mathrm{d}B_3}{\mathrm{d}T}\frac{1}{V^3} + \cdots \tag{4.12}$$

y de este modo, al sustituir en (4.1b) se obtiene el desarrollo en serie

$$\frac{1}{R}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T^2\frac{\mathrm{d}B_2}{\mathrm{d}T}\frac{1}{V^2} + T^2\frac{\mathrm{d}B_3}{\mathrm{d}T}\frac{1}{V^3} + \cdots \tag{4.13}$$

cuya integración da lugar al resultado

$$\frac{U}{R} = U_1(T) - T^2\frac{\mathrm{d}B_2}{\mathrm{d}T}\frac{1}{V} - \frac{1}{2}T^2\frac{\mathrm{d}B_3}{\mathrm{d}T}\frac{1}{V^2} - \frac{1}{3}T^2\frac{\mathrm{d}B_4}{\mathrm{d}T}\frac{1}{V^3} + \cdots \tag{4.14}$$

donde $U_1(T)$ es una función arbitraria de la temperatura que actúa como «constante de integración». Para determinar la expresión explícita de $U_1(T)$ puede recurrirse a la hipótesis de que en el límite $P \to 0$ (equivalente a $V \to \infty$) el sistema tiende a comportarse como gas ideal y su energía interna viene dada por (4.5); procediendo así se concluye que

$$\frac{U}{RT} = \frac{3}{2} - T\frac{\mathrm{d}B_2}{\mathrm{d}T}\frac{1}{V} - \frac{1}{2}T\frac{\mathrm{d}B_3}{\mathrm{d}T}\frac{1}{V^2} - \frac{1}{3}T\frac{\mathrm{d}B_4}{\mathrm{d}T}\frac{1}{V^3} - \cdots \tag{4.15}$$

4.2. Relación entre capacidades caloríficas y la ecuación de estado térmica

Otro resultado que se obtiene a partir de la ecuación (4.1a) es dar razón de cómo varía la capacidad calorífica al modificar una variable diferente de la temperatura. Así, al expresarla junto con la definición de C_V dada por la primera de las ecuaciones (2.37), es posible escribir

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]_V = \left\{\frac{\partial}{\partial T}\left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right]\right\}_V \tag{4.16}$$

de donde se deduce

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V \tag{4.17}$$

Para la capacidad calorífica C_P puede efectuarse un tratamiento análogo, haciendo uso de (4.9), lo cual permite obtener

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P \tag{4.18}$$

4.2.1. Ecuación de estado térmica de un sistema simple cuya capacidad calorífica sólo depende de la temperatura

Si se considera el caso de un sistema simple cuya capacidad calorífica C_V solo depende de T, la ecuación (4.17) pone de manifiesto que $(\partial P/\partial T)_V$ sólo depende del volumen, es decir, se verifica

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \Psi(V) \tag{4.19}$$

donde $\Psi(V)$ es una función genérica del volumen. Al integrar (4.19) se obtiene de forma inmediata

$$P = T\Psi(V) + \varphi(V) \tag{4.20}$$

siendo $\varphi(V)$ otra función del volumen que actúa como «constante» de integración respecto a T.

Acerca de la expresión (4.20) conviene resaltar que la ecuación de estado de Van der Vaals (referida a 1 mol de gas)

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \tag{4.21a}$$

puede escribirse en la forma

$$P = T\left(\frac{R}{V - b}\right) - \frac{a}{V^2} \tag{4.21b}$$

y constituye, por tanto un caso particular de (4.20). En consecuencia, la capacidad calorífica C_V de un gas de Van der Waals es función de la temperatura, únicamente, aunque su energía interna depende de T y de V.

4.2.2. Relación entre las capacidades caloríficas C_P y C_V

Si se hace uso de la segunda de las ecuaciones (2.37) y de la definición de entalpía dada por (2.30), es posible escribir

$$C_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{4.22}$$

que al hacer uso de (2.31), (2.37) y (4.1a), da lugar a las igualdades

$$\begin{aligned} C_P &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \\ &= C_V + \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \\ &= C_V + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \end{aligned} \tag{4.23}$$

y al tener en cuenta la relación (2.41), se sigue el resultado

$$C_P - C_V = -T\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2 \tag{4.24a}$$

que puede escribirse en la forma equivalente

$$C_P - C_V = TV\frac{\alpha^2}{\kappa} \tag{4.24b}$$

y pone de manifiesto que se verifica la desigualdad $C_P > C_V$.

Ejercicio 4.2

Establézcase cuánto valen las funciones termodinámicas α, β y κ, así como la diferencia $C_P - C_V$ para un gas ideal.

Solución

De la ecuación de estado del gas ideal dada por (4.4) resulta inmediato deducir

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{nR}{P}, \qquad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V}, \qquad \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{V}{P} \tag{4.25}$$

y al tener en cuenta las definiciones (2.38)-(2.40), se obtiene

$$\alpha = \frac{1}{T}, \qquad \beta = \frac{1}{T}, \qquad \kappa = \frac{1}{P} \tag{4.26}$$

Al sustituir estos resultados en (4.24b) se llega al resultado

$$C_P - C_V = nR \tag{4.27}$$

que se denomina *relación de Mayer*.

Ejercicio 4.3

a) Se realiza un proceso isotermo en el cual 2 moles de gas ideal, inicialmente a 303 K y 5 atm, alcanzan la presión de 1 atm. Determínese el trabajo y el calor que acompañan al proceso.

b) Si partiendo del mismo estado inicial hubiera experimentado un proceso a presión constante hasta alcanzar el mismo volumen final que en el caso anterior, ¿cuál es el valor de W y Q y la variación de energía interna?

Solución

a) El trabajo de compresión de un gas ideal al pasar del estado (1) al (2) viene dado por

$$W = -\int_{(1)}^{(2)} P\,\mathrm{d}V = -nR\int_{V_1}^{V_2} T\frac{\mathrm{d}V}{V} \tag{4.28}$$

de tal modo que en el caso de un proceso isotermo se verifica

$$W = -nRT\int_{V_1}^{V_2}\frac{\mathrm{d}V}{V} = -nRT\ln\frac{V_2}{V_1} \tag{4.29}$$

Haciendo uso de los datos del enunciado y de la ecuación (4.4) se obtienen los siguientes valores del volumen en el estado inicial y final V_1 = 9,94 L y V_2 = 49,69 L. El trabajo que acompaña al proceso se calcula sustituyendo estos valores en (4.25); el resultado es W = –8,13 kJ.

Según se expuso anteriormente, la energía interna solo depende de T [véase (4.5)] y, por tanto, $\Delta U = 0$ durante un proceso isotermo. Al tener en cuenta el primer principio $\Delta U = Q + W$, resulta inmediato que $Q = -W$ = 8,13kJ.

b) Para un proceso a presión constante la ecuación (4.28) se convierte en

$$W = -P(V_2 - V_1) = -198.75 \text{ atm L} = -20{,}14 \text{ kJ} \ [4] \tag{4.30}$$

y la energía interna experimenta la variación

$$\Delta U = \int_{T_2}^{T_2} C_V \mathrm{d}T = C_V(T_2 - T_1) = \frac{3}{2}nR(T_2 - T_1) \tag{4.31}$$

donde la temperatura final, calculada a partir de (4.4), es T_2 = 1515 K. Por consiguiente, el incremento de energía interna viene dado por ΔU = 30,23 kJ.

Recurriendo al primer principio, se verifica que $Q = \Delta U - W$ y, de acuerdo con los resultados anteriores, se concluye que Q = 50,37 kJ. A esta conclusión podría haberse llegado haciendo dP = 0 en (2.34), de lo que se sigue que

$$Q = \int_{T_2}^{T_2} C_P \mathrm{d}T = C_P(T_2 - T_1) = \frac{5}{2}nR(T_2 - T_1) \tag{4.32}$$

donde la última igualdad procede de (4.27).

---

[4] El producto [atm L] posee dimensiones de trabajo. Por ello, conviene tener presente que la equivalencia entre la atm y la unidad de presión en el SI es: **1atm =1,01325 × 10^5 Pa**.

En el caso de expresar la presión en atm y el volumen en litros, para la constante R ha de usarse el valor $\boldsymbol{R}$ **= 0,082 atm L mol^{-1} K^{-1}**.

4.3. Relaciones que se verifican en procesos adiabáticos

La curva que se muestra en la Figura 1.5 es la representación de un proceso adiabático reversible en un diagrama *P*–*V*. Asimismo, en la Figura 2.5 se efectúa la representación de dos procesos: uno adiabático (curva AB) y otro isotermo (curva AC) y, como puede observarse, ambas curvas poseen pendiente negativa, aunque la correspondiente al proceso adiabático es mayor en valor absoluto. Para deducir expresiones que den razón de la pendiente de las curvas adiabáticas en un determinado diagrama conviene tener presente que tales curvas son representaciones gráficas de procesos reversibles, para los cuales la entropía permanece constante; por consiguiente, las ecuaciones (3.21)-(3.23) adoptan la forma

$$\frac{C_V}{T}(\mathrm{d}T)_S + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V (\mathrm{d}V)_S = 0 \tag{4.33}$$

$$\frac{C_P}{T}(\mathrm{d}T)_S - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P (\mathrm{d}P)_S = 0 \tag{4.34}$$

$$\frac{C_V}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V (\mathrm{d}P)_S + \frac{C_P}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P (\mathrm{d}V)_S = 0 \tag{4.35}$$

y de forma inmediata se deducen las relaciones

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S = -\frac{C_V}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -\frac{C_V \kappa}{T\alpha} \tag{4.36}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S = \frac{C_P}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = \frac{C_P}{TV\alpha} \tag{4.37}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = -\frac{C_P}{C_V}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{C_P}{C_V}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \tag{4.38a}$$

donde la última de las igualdades se obtiene a partir de (2.41). Asimismo, al tener en cuenta (2.38)-(2.40) y (2.42) el resultado anterior se expresa en la forma equivalente

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = -\frac{\gamma}{V\kappa} \tag{4.38b}$$

donde se ha introducido el *Coeficiente adiabático* γ que se define como el cociente

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} > 1 \tag{4.39}$$

Nótese que en un diagrama P–V la pendiente de un proceso isotermo viene dada por la derivada $(\partial P/\partial V)_T$. En consecuencia, la ecuación (4.38a) pone de manifiesto que la pendiente (en valor absoluto) de la curva adiabática es γ veces la correspondiente a una isoterma.

4.3.1. Procesos adiabáticos de un gas ideal

Al hacer uso de la ecuación de estado del gas ideal (4.4) para calcular las derivadas que intervienen en (3.21)-(3.23), se obtienen las nuevas expresiones diferenciales de la entropía

$$\mathrm{d}S = \frac{C_V}{T}\mathrm{d}T + \frac{nR}{V}\mathrm{d}V \tag{4.40a}$$

$$\mathrm{d}S = \frac{C_P}{T}\mathrm{d}T - \frac{nR}{P}\mathrm{d}P \tag{4.41a}$$

$$\mathrm{d}S = \frac{C_V}{T}\frac{V}{nR}\mathrm{d}P + \frac{C_P}{T}\frac{P}{nR}\mathrm{d}V = C_V\frac{\mathrm{d}P}{P} + C_P\frac{\mathrm{d}V}{V} \tag{4.42a}$$

donde la segunda igualdad en (4.42a) se obtiene a partir de la ecuación de estado (4.4). Por otra parte, resulta inmediato deducir que las expresiones anteriores pueden escribirse en la forma equivalente

$$\mathrm{d}S = \mathrm{d}\ln\left(T^{C_V}V^{nR}\right) \tag{4.40b}$$

$$\mathrm{d}S = \mathrm{d}\ln\left(T^{C_P}P^{-nR}\right) \tag{4.41b}$$

$$\mathrm{d}S = \mathrm{d}\ln\left(P^{C_V}V^{C_P}\right) \tag{4.42b}$$

cuya integración es inmediata y da lugar a las siguientes expresiones para la entropía de un gas ideal

$$S = \ln\left(C_1 T^{C_V} V^{nR}\right) \tag{4.43}$$

$$S = \ln\left(C_2 T^{C_P} P^{-nR}\right) \tag{4.44}$$

$$S = \ln\left(C_3 P^{C_V} V^{C_P}\right) \tag{4.45}$$

donde, C_1, C_2, y C_3 son las respectivas constantes de integración.

Para todo proceso adiabático reversible la entropía del sistema permanece constante (dS = 0), con lo cual la pendiente de una adiabática puede obtenerse de cualquiera de las ecuaciones (4.40a)-(4.42a)

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S = -\frac{C_V}{nR}\frac{V}{T} = -\frac{C_V}{P} \tag{4.46a}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S = \frac{C_P}{nR}\frac{P}{T} = \frac{C_P}{V} \tag{4.47a}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = -\frac{C_P}{C_V}\frac{P}{V} \tag{4.48a}$$

Por otra parte, al tener en cuenta (4.27) y (4.39), es posible escribir

$$\frac{C_V}{nR} = \frac{C_V}{C_P - C_V} = \frac{1}{\gamma - 1} \qquad \frac{C_P}{nR} = \frac{C_P}{C_P - C_V} = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \tag{4.49}$$

y las ecuaciones (4.46a)-(4.48a) pueden escribirse en la forma equivalente

$$\left(\frac{\partial \ln V}{\partial \ln T}\right)_S = -\frac{1}{\gamma - 1} \tag{4.46b}$$

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial \ln T}\right)_S = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \tag{4.47b}$$

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial \ln V}\right)_S = -\gamma \tag{4.48b}$$

cuyas respectivas integraciones conducen a los resultados

$$VT^{1/(\gamma-1)} = \text{const} \tag{4.50}$$

$$PT^{\gamma/(1-\gamma)} = \text{const} \tag{4.51}$$

$$PV^{\gamma} = \text{const}^{5} \tag{4.52}$$

que constituyen las expresiones analíticas de las curvas adiabáticas en los respectivos diagramas $V - T$, $P - T$ y $P - V$.

Ejercicio 4.4

Se introduce 1 mol de gas ideal de capacidad calorífica molar $3R/2$ en un recinto a 25 atm y 273 K y se aísla térmicamente del exterior.

Calcúlese la temperatura final del gas cuando se expanda libremente frente a la presión exterior de 1 atm y compárese con la que habría alcanzado mediante un proceso adiabático reversible al expansionarse hasta la presión atmosférica.

Solución

Puesto que se está considerando un proceso adiabático, la aplicación del primer principio permite escribir

$$C_V(T_2 - T_1) = -P_{ext}(V_2 - V_1) = -RP_{ext}\left(\frac{T_2}{P_{ext}} - \frac{T_1}{P_1}\right) \tag{4.53}$$

y de esta expresión se calcula la temperatura final

$$T_2 = \frac{C_V + R\left(P_{ext}/P_1\right)}{C_V + R}T_1 = 168{,}2\ \text{K} \tag{4.54}$$

Si el proceso hubiera tenido lugar de forma reversible, habría seguido la curva (4.51) alcanzando la temperatura

$$T_2 = \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{(1-\gamma)/\gamma} T_1 = 75{,}3\ \text{K} \tag{4.55}$$

---

[5] Esta ecuación puede compararse con la correspondiente a una isoterma, que según (4.4) viene dada por PV = const.

APÉNDICE 4A

Relación entre derivadas parciales en Termodinámica

Desde el primer capítulo de esta obra se ha venido resaltando que un sistema puede describirse utilizando diferentes conjuntos de variables independientes, cuya elección depende tanto de consideraciones de carácter experimental (posibilidad de controlar y medir esas variables en el laboratorio), como de aspectos formales relacionados con los modelos teóricos que interpretan determinados fenómenos físicos objeto de la Termodinámica.

Por otra parte, cuando se consideran dos estados de equilibrio, el cambio que experimenta el valor de cualquier variable termodinámica Z al pasar el sistema de uno a otro estado es independiente del camino seguido por la transformación; por ello, siempre es posible imaginar algún proceso reversible que «conecte» ambos estados y calcular el incremento ΔZ recurriendo a una ecuación del tipo (1.9). Si nos ceñimos al caso de un sistema con dos grados de libertad, el hecho de considerar la expresión diferencial

$$\mathrm{d}Z = \left(\frac{\partial Z}{\partial a_1}\right)_{a_2} \mathrm{d}a_1 + \left(\frac{\partial Z}{\partial a_2}\right)_{a_1} \mathrm{d}a_2 \qquad (4\mathrm{A}.1)$$

implica la existencia de una dependencia funcional $Z = Z(a_1,a_2)$, así como el conocimiento de las correspondientes derivadas[6]. Ahora bien, si en lugar de las variables independientes $\{a_1,a_2\}$ se hubiera considerado otro conjunto $\{b_1,b_2\}$, se estaría ante una de las actividades más usuales en Termodinámica: relacionar derivadas parciales haciendo uso de diferentes «colecciones» de variables. Este problema se resuelve recurriendo a diferentes técnicas, entre las cuales pueden mencionarse el método de los *jacobianos* [Crawford (1949)] o el empleo de gradientes en el espacio de las variables de estado [Root *et al* (1994)]; asimismo, en [Criado-Sancho y Casas-Vázquez (2004) págs. 57-59] se presenta un tratamiento general de los cambios de variable en sistemas con L grados de libertad.

---

[6] Tanto en este capítulo como en el anterior se ha dedicado especial atención a calcular las derivadas con respecto a T y V de las funciones energía y entropía.

Para simplificar el estudio, en esta obra el proceso se restringe a sistemas con dos grados de libertad; así, al elegir como variables independientes $\{b_1,b_2\}$, la expresión diferencial de Z viene dada por

$$\mathrm{d}Z = \left(\frac{\partial Z}{\partial b_1}\right)_{b_2} \mathrm{d}b_1 + \left(\frac{\partial Z}{\partial b_2}\right)_{b_1} \mathrm{d}b_2 \tag{4A.2}$$

y con respecto a ella pueden tenerse en cuenta las consideraciones siguientes:

***Consideración* 1**. Al adoptar como independientes $\{a_1,a_2\}$, las magnitudes $\{b_1,b_2\}$ pueden expresarse como función de las anteriores; es decir, se verifican las relaciones

$$\begin{cases} b_1 = b_1(a_1,a_2) \\ b_2 = b_2(a_1,a_2) \end{cases} \tag{4A.3}$$

de las cuales se deducen

$$\mathrm{d}b_i = \left(\frac{\partial b_i}{\partial a_1}\right)_{a_2} \mathrm{d}a_1 + \left(\frac{\partial b_i}{\partial a_2}\right)_{a_1} \mathrm{d}a_2 \qquad (i = 1,2) \tag{4A.4}$$

que sustituidas en (4A.2) permiten escribir

$$\begin{aligned} \mathrm{d}Z = &\left[\left(\frac{\partial Z}{\partial b_1}\right)_{b_2}\left(\frac{\partial b_1}{\partial a_1}\right)_{a_2} + \left(\frac{\partial Z}{\partial b_2}\right)_{b_1}\left(\frac{\partial b_2}{\partial a_1}\right)_{a_2}\right]\mathrm{d}a_1 + \\ &+\left[\left(\frac{\partial Z}{\partial b_1}\right)_{b_2}\left(\frac{\partial b_1}{\partial a_2}\right)_{a_1} + \left(\frac{\partial Z}{\partial b_2}\right)_{b_1}\left(\frac{\partial b_2}{\partial a_2}\right)_{a_1}\right]\mathrm{d}a_2 \end{aligned} \tag{4A.5}$$

***Consideración* 2**. El valor de dZ para un proceso dado ha de ser el mismo, independientemente de cuáles sean las variables que se eligen como independientes; en otras palabras: deben ser iguales los primeros miembros de las igualdades (4A.1) y (4A.5), de tal modo que al compararlas se concluye que:

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial Z}{\partial a_1}\right)_{a_2} = \left(\frac{\partial Z}{\partial b_1}\right)_{b_2}\left(\frac{\partial b_1}{\partial a_1}\right)_{a_2} + \left(\frac{\partial Z}{\partial b_2}\right)_{b_1}\left(\frac{\partial b_2}{\partial a_1}\right)_{a_2} \\ \left(\frac{\partial Z}{\partial a_2}\right)_{a_1} = \left(\frac{\partial Z}{\partial b_1}\right)_{b_2}\left(\frac{\partial b_1}{\partial a_2}\right)_{a_1} + \left(\frac{\partial Z}{\partial b_2}\right)_{b_1}\left(\frac{\partial b_2}{\partial a_2}\right)_{a1} \end{cases} \tag{4A.6}$$

resultado que en forma matricial se expresa por

$$\begin{pmatrix} \left(\frac{\partial Z}{\partial a_1}\right)_{a_2} \\ \left(\frac{\partial Z}{\partial a_2}\right)_{a_1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial b_1}{\partial a_1}\right)_{a_2}\left(\frac{\partial b_2}{\partial a_1}\right)_{a_2} \\ \left(\frac{\partial b_1}{\partial a_2}\right)_{a_1}\left(\frac{\partial b_2}{\partial a_2}\right)_{a_1} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial Z}{\partial b_1}\right)_{b_2} \\ \left(\frac{\partial Z}{\partial b_2}\right)_{b_1} \end{pmatrix} \tag{4A.7}$$

y puede transformarse en

$$\begin{pmatrix} \left(\frac{\partial Z}{\partial b_1}\right)_{b_2} \\ \left(\frac{\partial Z}{\partial b_2}\right)_{b_1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial b_1}{\partial a_1}\right)_{a_2}\left(\frac{\partial b_2}{\partial a_1}\right)_{a_2} \\ \left(\frac{\partial b_1}{\partial a_2}\right)_{a_1}\left(\frac{\partial b_2}{\partial a_2}\right)_{a_1} \end{pmatrix}^{-1} \cdot \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial Z}{\partial a_1}\right)_{a_2} \\ \left(\frac{\partial Z}{\partial a_2}\right)_{a_1} \end{pmatrix} \tag{4A.8}$$

donde con la notación $(\ldots)^{-1}$ se indica la matriz inversa de $(\ldots)$.

Ejemplo de aplicación

Al considerar como independientes las variables T y V, las expresiones de las derivadas de la entropía se dedujeron con todo detalle en el capítulo anterior [ver ecuaciones (3.17) y (3.20)]. Tales resultados permiten obtener las expresiones homólogas, cuando las variables independientes son P y V.

En efecto, si se considera como variable Z la entropía y se efectúan las identificaciones $\{a_1,a_2\} = \{T,V\}$ y $\{b_1,b_2\} = \{P.V\}$, la ecuación (4A.8) se particulariza del modo siguiente

$$\begin{pmatrix} \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V & 0 \\ \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T & 1 \end{pmatrix}^{-1} \cdot \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \end{pmatrix} \tag{4A.9}$$

que teniendo en cuenta (2.39), (2.40), (3.17) y (3.20), se convierte en

$$\begin{pmatrix} (\partial S/\partial P)_V \\ (\partial S/\partial V)_P \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} P\beta & 0 \\ -(V\kappa)^{-1} & 1 \end{pmatrix}^{-1} \cdot \begin{pmatrix} C_V/T \\ P\beta \end{pmatrix} \tag{4A.10}$$

La operación de invertir la matriz conduce a las nuevas matrices

$$\begin{pmatrix} P\beta & 0 \\ -(V\kappa)^{-1} & 1 \end{pmatrix}^{-1} = \begin{pmatrix} (P\beta)^{-1} & 0 \\ (P\beta V\kappa)^{-1} & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \kappa\alpha^{-1} & 0 \\ (V\alpha)^{-1} & 1 \end{pmatrix} \tag{4A.11}$$

donde la última igualdad se deduce a partir de (2.42).

Por consiguiente, (4A.10) se convierte en

$$\begin{pmatrix} (\partial S/\partial P)_V \\ (\partial S/\partial V)_P \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \kappa\alpha^{-1} & 0 \\ (V\alpha)^{-1} & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} C_V/T \\ P\beta \end{pmatrix} \tag{4A.12}$$

que al efectuar el producto matricial y tener en cuenta la relación (4.24b), conduce al resultado

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \frac{C_V}{T} \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \frac{C_P}{T} \tag{4A.13}$$

que está de acuerdo con la ecuación (3.23).

EJERCICIOS DE AUTOEVALUACIÓN

Ejercicio A4.1

Cierto sistema satisface la ecuación de estado

$$V = V_0 - aP + bT$$

¿Cuál es la expresión de su energía interna?

a) $U = \frac{1}{2a}(V - V_0) + \phi(T)$ b) $U = \frac{1}{2a}(V^2 - V_0^2) + \phi(T)$

c) $U = a(V - V_0)^2 + \phi(T)$ d) $U = \frac{1}{2a}(V - V_0)^2 + \phi(T)$

Ejercicio A4.2

Cuatro moles de gas ideal están confinados en un cilindro, aislado térmicamente, a 6 atm y 300 K. Se desea que el sistema pase a ocupar un volumen tres veces superior al inicial, para lo cual se le deja expansionar frente a una presión exterior de 0,96 atm. Una vez alcanzado el equilibrio a esa presión, la temperatura debe ser:

a) 200 K

b) 144 K

c) 240 K

d) Existe incoherencia en los datos del enunciado.

Ejercicio A4.3

Si se define la magnitud

$$\kappa_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S$$

La diferencia $\kappa - \kappa_S$ viene dada por:

a) $TV\,\alpha^2 / C_P$ b) $TV\,\alpha^2 / \kappa$ c) $TV\,\alpha / C_P$ d) $TV\,\alpha^2 / C_V$

Ejercicio A4.4

Considérese 1 mol de gas ideal que realiza el ciclo ABCA mostrado en la Figura 4.1, que consta de una etapa isoterma, una adiabática y otra a volumen constante. Sabiendo que en el estado inicial la presión es de 0,5 atm y el volumen 0,5 L y en el estado C la presión es de 1 atm, se pide deducir:

a) El trabajo que acompaña al proceso AB.

b) El cambio de energía interna y de entropía en cada una de las etapas del ciclo.

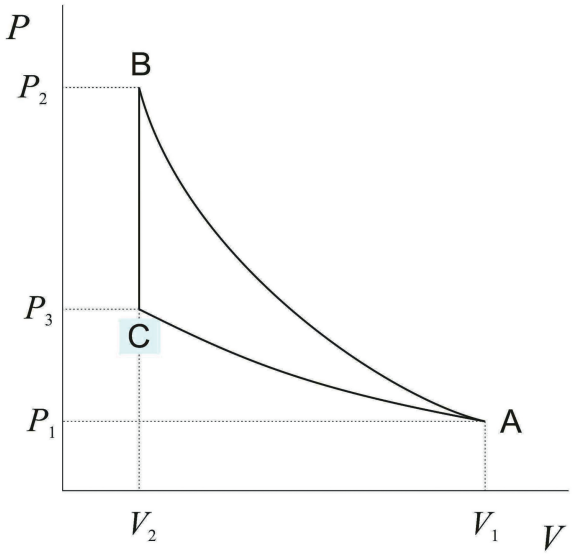

Figura 4.1.

Ejercicio A4.5

La energía interna de cierto sistema viene dada por $U = CT^aV^b$, donde C, a y b son constantes. ¿Cuál es la expresión explícita de la ecuación de estado térmica?

¿Qué condiciones han de satisfacer los parámetros C, a y b para que la ecuación $P = P(T,V)$ tenga sentido físico?

Ejercicio A4.6

Obténgase la expresión integrada de la entropía del sistema considerado en el ejercicio anterior.

¿Qué valores han de tener los parámetros a y b para que el sistema satisfaga el enunciado de Planck del tercer principio de la Termodinámica?

Ejercicio A4.7

A partir de la definición de C_V y de la ecuación (4.1a), deducir las expresiones de las derivadas $(\partial U/\partial P)_V$ y $(\partial U/\partial V)_P$.

Capítulo 5

Formalismo termodinámico: representaciones y funciones características. Condiciones de equilibrio termodinámico

5.1. Representaciones de la energía interna y de la entropía. La ecuación fundamental.
5.2. Funciones características.
  5.2.1. Carácter de potencial termodinámico de las funciones características.
5.3. Criterios de equilibrio termodinámico.

OBJETIVOS

General

Introducir las funciones características a partir de la representación de la energía interna y deducir a partir de ellas los criterios de equilibrio termodinámico.

Específicos

1. Definir qué se entiende por *ecuación fundamental*.
2. Introducir las *funciones características*.
3. Establecer que las funciones características actúan como potenciales termodinámicos en determinadas situaciones físicas.
4. Deducir las relaciones de Maxwell.
5. Enunciar los criterios de equilibrio termodinámico.

PALABRAS CLAVE

Representación y ecuación fundamental Función de proceso Funciones características Función de Helmholtz Entalpía	Función de Gibbs Relaciones de Maxwell Ecuaciones de Gibbs-Helmholtz Potenciales termodinámicos Criterios de equilibrio

IDEAS BÁSICAS

El hecho de que el primero y el segundo principio de la Termodinámica se resuman en expresiones sencillas, permite su formulación conjunta mediante una relación funcional, a la que se denomina *ecuación fundamental*. Desde un punto de vista geométrico, tal ecuación define la superficie $U = U(S,V)$ que constituye el lugar geométrico de los estados de equilibrio por los que transcurren un determinado proceso. Desde una perspectiva formal esta descripción se conoce como *representación de la energía interna*. La ley de crecimiento de la entropía (base de cualquier criterio de equilibrio en Termodinámica) requiere que, en determinadas situaciones físicas (entropía y volumen constantes), la energía interna U alcanza un mínimo en el equilibrio. La representación de la entropía tiene también su fundamento en los dos primeros principios de la Termodinámica de modo tal que la relación funcional $S = S(U,V)$ es también el punto de partida de la ecuación fundamental en esta representación.

Para disponer de funciones termodinámicas más apropiadas para la descripción de los sistemas termodinámicos en otras situaciones físicas, se introducen unas nuevas funciones, denominadas *funciones características*, a partir de las cuales se establecen los criterios de equilibrio termodinámico válidos para condiciones experimentales dadas.

5.1. Representaciones de la energía interna y de la entropía. La ecuación fundamental

En el caso de un sistema simple, sometido únicamente a procesos reversibles, la forma diferencial de la *ecuación fundamental* adopta la forma[1]

$$dU = TdS - PdV \tag{5.1}$$

El estado de un sistema con dos grados de libertad queda definido al especificar un par de variables termodinámicas, de manera que el valor de cualquier otra propiedad termodinámica es función de aquellas dos adoptadas como independientes. La ecuación fundamental (5.1) pone de manifiesto que se han elegido como independientes la entropía y el volumen, de tal forma que la energía interna queda definida como una relación funcional $U = U(S,V)$ y los puntos representativos de cualquier proceso reversible que experimente el sistema son susceptibles de una representación gráfica como la mostrada en la Figura 5.1, donde la curva Γ corresponde a un proceso reversible entre dos estados A y B y los correspondientes valores de la energía interna están necesariamente contenidos en la superficie $U = U(S,V)$.

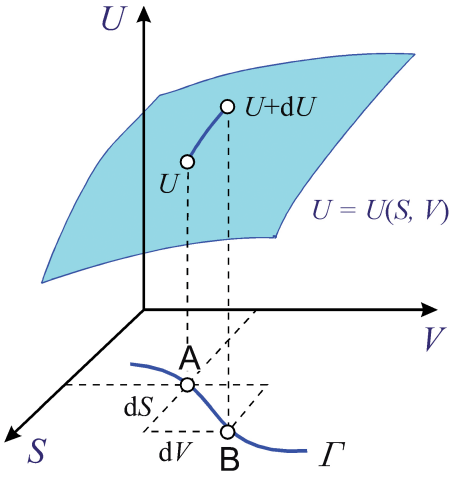

Figura 5.1. Proceso termodinámico representado por la curva Γ en un diagrama S-V y su correspondiente trayectoria sobre la superficie $U = U(S,V)$.

[1] En el Capítulo 7 se hará uso del teorema de Euler para escribir la ecuación fundamental en forma integrada.

Para estudiar el efecto de los procesos irreversibles, puede considerarse un dispositivo experimental como el representado en la Figura 5.2; consiste en un recipiente de paredes rígidas y aislantes en el cual se confina el sistema (para facilitar el análisis se considera que se trata de un fluido simple) y en el interior del recinto hay una rueda de paletas que puede hacerse girar con un motor, lo cual permite al sistema recibir trabajo de forma irreversible, con el consiguiente incremento de su energía.

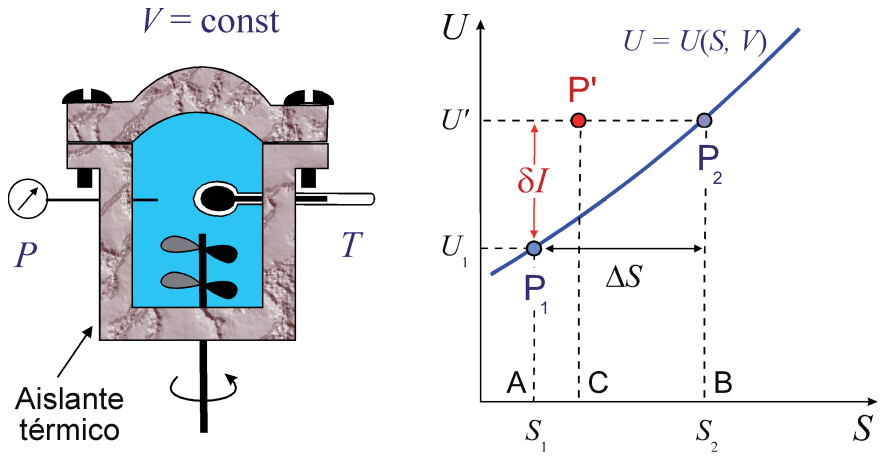

Figura 5.2. Dispositivo experimental en el que tiene lugar un proceso a energía y volumen constante. En el diagrama de la derecha se representa cómo varía la energía interna al modificarse la entropía; la curva de color azul corresponde a los valores de equilibrio $U = U(S,V)$, en tanto que δI es una magnitud relacionada con la irreversibilidad del proceso.

Si al comienzo del experimento el sistema se encuentra en el estado de equilibrio A (ver Figura 5.1), al activar el giro de la rueda de paletas el sistema experimenta una perturbación (manteniendo constante el volumen) que le aparta de su primitivo estado de equilibrio. Una vez se detiene la rueda de paletas, el sistema recupera su aislamiento y tiene lugar una evolución espontánea hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio B indicado en la Figura 5.2. En estas circunstancias, ¿qué información podría extraerse del primero y del segundo principios? Desde luego, está garantizado que la energía se conserva, con independencia de que la transformación sea o no reversible, en tanto que el segundo principio exige que el proceso de recuperación del equilibrio, necesariamente espontáneo, venga acompañado por un incremento positivo de entropía. Puesto que el volumen del sistema permanece constante, la curva de la Figura 5.2 que pasa por los puntos P_1

y P_2 no es otra cosa que la intersección con el plano V = const de la superficie $U = U(S,V)$ de la Figura 5.1. Asimismo, de acuerdo con la ecuación (5.1) resulta inmediato que la pendiente de dicha curva viene dada por $(\partial U/\partial S)_V = T$ y es, por tanto, estrictamente positiva.

El hecho de considerar procesos de no equilibrio (irreversibles) incorpora un cambio cualitativo a los argumentos expuestos acerca de la Figura 5.1, ya que, a diferencia de lo que ocurre con un proceso reversible, que «lleva» al sistema a un nuevo estado de equilibrio B cuya energía interna está «contenida» en la superficie $U = U(S,V)$, la transformación irreversible conduce a una situación en la cual no es posible la representación en ningún diagrama de variables de estado y únicamente se puede afirmar que el valor de la energía interna permanece constante e igual a cierto valor U'. Por consiguiente, el punto P' de la Figura 5.2 no se corresponde con ningún estado de equilibrio y, en todo caso, podemos referirnos a él como un *estado virtual*. Desde un punto de vista geométrico, podrá afirmarse en términos coloquiales que un proceso irreversible «aparta» a la energía interna del sistema de la superficie $U = U(S,V)$, asociándola con un estado virtual P' situado en la vertical de un estado de equilibrio C tal que $U' = U(S_C,V) + \delta I$. Obsérvese que en rigor solo es posible fijar un punto en el diagrama si el sistema está en equilibrio, lo cual no se cumple para P' y obliga a pensar en P' como punto en movimiento, cuya proyección sobre el eje de entropías corresponde a estados de equilibrio (tales como el C), siendo δI una *función de proceso* que mide la separación entre el valor U' y la energía interna que le correspondería en equilibrio al estado C. Puesto que el sistema se encuentra aislado, tras la perturbación evoluciona de forma espontánea hasta alcanzar el punto P_2 (asociado con el estado de equilibrio B), lo que implica una variación positiva de entropía $\Delta S > 0$. Recordando que la curva que pasa por P_1P_2 posee pendiente positiva, se llega a una conclusión geométrica inmediata: P' siempre ha de estar por encima de la curva $U = U(S,V)$, es decir, δI *es una magnitud estrictamente positiva*, cuyo valor absoluto disminuye a medida que se aproxima al equilibrio. Desde el punto de vista físico, tal conclusión implica afirmar que la energía interna posee valor mínimo en el equilibrio, sujeta eso sí, a las condiciones de constancia de entropía y volumen.

De acuerdo con lo anterior, la variación que experimenta la energía interna del sistema cuando se aparta de su situación de equilibrio puede escribirse en la forma

$$\delta U = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V + \delta I \qquad (\delta I \geq 0) \tag{5.2}$$

donde con el símbolo δU se indica que el incremento de energía interna depende de efectos ajenos al sistema (de los que da razón δI) y, por tanto, solo puede tratarse como diferencial exacta en situación de equilibrio (es decir, cuando $\delta I = 0$).

Si en lugar de un sistema simple (sometido únicamente a trabajo de deformación) se hubiera considerado el caso general en el que, además del volumen, intervienen otros n desplazamientos generalizados, la ecuación (5.2) adopta la forma

$$\delta U = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V + \sum_{i=1}^{n} X_i \mathrm{d}Y_i + \delta I \qquad (\delta I \geq 0) \tag{5.3}$$

con lo que resulta inmediato concluir que *la energía interna alcanza un mínimo en el equilibrio cuando se mantienen constantes la entropía, el volumen y los restantes desplazamientos generalizados*.

5.2. Funciones características

El carácter de mínimo que posee la energía interna en condiciones de volumen y entropía constantes, puede adoptarse como criterio de equilibrio termodinámico. Sin embargo, a diferencia de la presión y la temperatura, cuya medida y control es posible mediante dispositivos experimentales suficientemente precisos, no se dispone de ningún equipo medidor de entropía, lo que impide precisar su valor en el sistema; por tal razón, está justificado buscar situaciones en que las variables de estado independientes se puedan medir y controlar de forma satisfactoria, lo cual supone definir otras funciones características, conocidas como potenciales termodinámicos, que en el equilibrio alcancen su valor mínimo, cuando se mantengan constantes parejas de variables tales como $\{T,V\}$ o $\{T,P\}$.

Desde un punto de vista meramente formal, lo anterior implica cambiar alguna (o ambas) de las variables independientes de la forma diferencial (5.1) por otras como T y P. Aunque el problema puede abordarse de forma rigurosa mediante una transformación de Legendre [Criado-Sancho y Casas-Vázquez (2004), pág. 105], en este capítulo se recurre a un método mucho más sencillo, basado en escribir expresiones equivalentes del prime-

ro y del segundo principio y efectuar sus posibles combinaciones. En el supuesto de que se considere un sistema simple, el primer principio puede plasmarse en cualquiera de las fórmulas de la segunda fila de la Tabla 5.1; en tanto que para el segundo principio se consideran las que constituyen la primera columna de esa misma tabla.

Tabla 5.1

	Primer Principio	
Segundo Principio	$đQ = dU + PdV$	$đQ = dU + d(PV) - VdP$
$đQ = TdS$	$dU = TdS - PdV$	$d(U + PV) = TdS + VdP$
$đQ = d(TS) - SdT$	$d(U - TS) = -SdT - PdV$	$d(U - TS + PV) = -SdT + VdP$

Por consiguiente, al igualar la magnitud de una fila con la de una columna, los resultados recogidos en la Tabla 5.1 ponen de manifiesto que se generan las nuevas funciones de estado:

Función de Helmholtz

$$F = U - TS \tag{5.4}$$

Entalpía[2]

$$H = U + PV \tag{5.5}$$

Función de Gibbs

$$G = U - TS + PV \tag{5.6}$$

a las que se da el nombre de *funciones características* o *potenciales termodinámicos*.

La entalpía, la función de Helmholtz y la función de Gibbs pueden asociarse con las situaciones físicas esquematizadas en la Figura 5.3; en el dispositivo A mostrado en la parte superior de esa figura puede fijarse el valor de la presión y comunicar calor al sistema de forma reversible (mediante la resistencia) y así modificar el valor de la entropía; una vez desconectado el circuito, el aislante garantiza que permanezca constante la entropía. A diferencia de lo esquematizado en la Figura 5.2, además del aumento de ener-

[2] Definida previamente en el Capítulo 2 [ecuación (2.30)].

gía interna, el sistema efectuará una expansión (que supondremos reversible) y el calor comunicado se invierte en aumentar su entalpía.

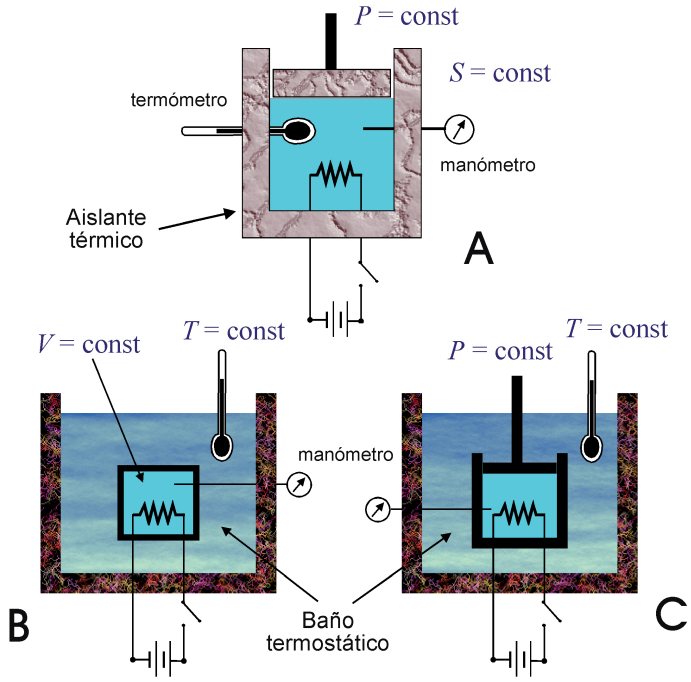

Figura 5.3. Esquemas de dispositivos experimentales en los cuales se mantienen constantes dos variables de estado: (A) entropía y presión, (B) temperatura y volumen y (C) temperatura y presión.

Sin embargo, al no disponer de un aparato medidor de entropías, se tropieza con el inconveniente mencionado anteriormente y, por ello, se consideran los dispositivos mostrados en la parte inferior de la Figura 5.3, en los que el sistema está en contacto térmico con un baño termostático (lo cual implica que puede fijarse la variable T). Si una vez alcanzado el equilibrio, se comunica al sistema calor mediante la resistencia, el sistema evoluciona para mantener la temperatura fijada en el baño y no se modifican los valores de la función de Helmholtz (esquema B) y de la función de Gibbs (esquema C), respectivamente.

Si se consideran las expresiones diferenciales recogidas en la Tabla 5.1

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V \tag{5.7}$$

$$dF = -SdT - PdV \tag{5.8}$$

$$dH = TdS + VdP \tag{5.9}$$

$$dG = -SdT + VdP \tag{5.10}$$

resulta inmediato establecer las relaciones

$$T = (\partial U/\partial S)_V \qquad P = -(\partial U/\partial V)_S \tag{5.11}$$

$$S = -(\partial F/\partial T)_V \qquad P = -(\partial F/\partial V)_T \tag{5.12}$$

$$T = (\partial H/\partial S)_P \qquad V = (\partial H/\partial P)_S \tag{5.13}$$

$$S = -(\partial G/\partial T)_P \qquad V = (\partial G/\partial P)_T \tag{5.14}$$

y la aplicación de la igualdad de las derivadas cruzadas en las expresiones (5.7)-(5.10) conduce a las identidades siguientes:

Relaciones de Maxwell

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \tag{5.15}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \tag{5.16}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \tag{5.17}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{5.18}$$

Ecuaciones de Gibbs–Helmholtz

Al expresar de forma conjunta (5.4) y la primera de las igualdades (5.12), se llega al resultado

$$U = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \tag{5.19a}$$

que puede escribirse en la forma equivalente

$$U = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right) \right]_V \tag{5.19b}$$

Análogamente, de (5.6) y la primera igualdad (5.12) se obtiene

$$H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \tag{5.20a}$$

$$H = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) \right]_P \tag{5.20b}$$

que constituyen las ecuaciones de Gibbs-Helmholtz.

Ejercicio 5.1

Dedúzcase la dependencia explícita con respecto a la presión de la función de Gibbs de un gas ideal.

Solución

Al expresar de forma conjunta la segunda de las igualdades (5.14) y la ecuación de estado del gas ideal, se llega a la expresión

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = \frac{nRT}{P} \tag{5.21}$$

cuya integración conduce a

$$G(T,P) = nRT \ln P + \phi(T) \tag{5.22}$$

donde la función $\phi(T)$ actúa como «constante» de integración. Para eliminar $\phi(T)$ se elige un valor de la presión P^0 y así se define como valor de referencia

$$G^0(T) = G(T,P^0) \tag{5.23}$$

Al expresar de forma conjunta (5.22) y (5.23), se llega al resultado

$$G(T,P) = G^0(T) + nRT \ln (P/P^0) \tag{5.24}$$

Ejercicio 5.2

Hágase uso de los datos y resultados del Ejercicio 2.3 para determinar el incremento que experimenta la función de Gibbs cuando se comprime de forma reversible 1 mol de agua desde 1 atm a 10 atm, manteniendo la temperatura constante e igual a 25 ºC durante todo el proceso.

Solución

La integración de la segunda de las igualdades (5.14) permite escribir

$$\Delta G = \int_{P_1}^{P_2} V \mathrm{d}P \tag{5.25}$$

que junto con la expresión de V deducida en el Ejercicio 3.2 se expresa

$$\Delta G = V_0 \int_{P_1}^{P_2} \exp(-\kappa P)\mathrm{d}P = -\frac{V_0}{\kappa}[\exp(-\kappa P_2) - \exp(-\kappa P_1)] \tag{5.26}$$

y de acuerdo con los datos del Ejercicio 2.3 conduce al resultado ΔG = 16,469 J.

5.2.1. Carácter de potencial termodinámico de las funciones características

Todo lo que acaba de exponerse acerca de las funciones características, se refiere a un fluido simple (para el cual únicamente se considera el trabajo đ$W = -P\mathrm{d}V$) que solo experimenta procesos reversibles. En el caso de un sistema para el que, además del trabajo de compresión, puedan considerarse otros trabajos đ$\tilde{W}$[3] y reciba la contribución de energía δI por efecto de procesos irreversibles, la energía interna experimenta la variación

[3] La cantidad infinitesimal de trabajo δ$\tilde{W}$ viene dada por un suma del tipo (1.4), de la que se excluye el término $-P\mathrm{d}V$.

$$\delta U = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V + \delta\tilde{W} \tag{5.27}$$

donde el término $\delta\tilde{W}$ se desglosa en suma de la contribución de los trabajos diferentes del de compresión y de los efectos asociados a irreversibilidad, es decir

$$\delta\tilde{W} = đ\tilde{W} + \delta I \qquad (\delta I \geq 0) \tag{5.28}$$

Al diferenciar los dos miembros de las igualdades (5.4)-(5.6) y sustituir dU por la magnitud δU definida por (5.27), las funciones características satisfacen las relaciones

$$\delta F = -S\mathrm{d}T - P\mathrm{d}V + \delta\tilde{W} \tag{5.29}$$

$$\delta H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}P + \delta\tilde{W} \tag{5.30}$$

$$\delta G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}P + \delta\tilde{W} \tag{5.31}$$

donde se utilizan los símbolos δF, δH y δG para expresar que las variaciones que experimentan las funciones características están afectadas por efectos ajenos al sistema y, al igual que en el caso de la energía interna, sólo puede tratarse como diferenciales exactas cuando $\delta I = 0$. Conviene resaltar que δI es una *función de proceso*, de tal modo que para un proceso irreversible dado su valor es el mismo en cualquiera de las ecuaciones (5.27)-(5.31).

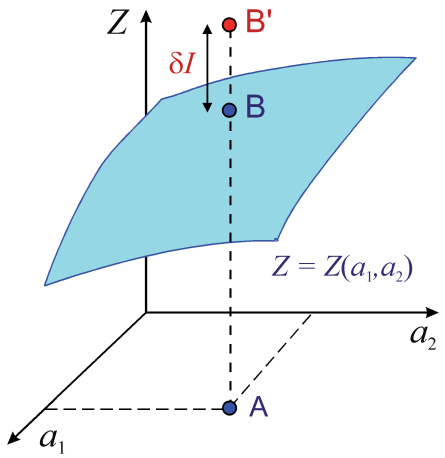

Figura 5.4. El punto A representa un estado de equilibrio cuando se adoptan como independientes la pareja de variables $\{a_1,a_2\}$, en tanto que B indica el valor de equilibrio previsto para la función de estado Z. La magnitud δI está relacionada con la separación respecto de la situación de equilibrio.

La estructura de las ecuaciones (5.27), (5.29)-(5.31) permite escribir cualquiera de las funciones características en la forma genérica

$$\delta Z = Z_1 \mathrm{d}a_1 + Z_2 \mathrm{d}a_2 + đ\tilde{W} + \delta I \tag{5.32}$$

donde $\{a_1,a_2\}$ es la pareja de variables que se adoptan como independientes. La representación gráfica mostrada en la Figura 5.4, pone de manifiesto que *una determinada función característica* $Z(a_1,a_2)$ *alcanza su valor mínimo en el equilibrio cuando se mantienen constantes las variables* $\{a_1,a_2\}$ *y los desplazamientos asociados con los trabajos* $đ\tilde{W}$. De esta conclusión se sigue el carácter de potencial termodinámico de la función característica considerada.

Por otra parte, las ecuaciones (5.29)-(5.31) pueden transformarse en

$$(\delta F)_{T,V} \geq đ\tilde{W} \tag{5.33}$$

$$(\delta H)_{S,P} \geq đ\tilde{W} \tag{5.34}$$

$$(\delta G)_{T,P} \geq đ\tilde{W} \tag{5.35}$$

donde el signo igual se aplica a los procesos reversibles. Por consiguiente, durante una transformación reversible que tenga lugar a temperatura y presión constante (caso típico de muchos procesos químicos), la cantidad de trabajo (distinto del de expansión) asociado con el proceso coincide con la variación de la función de Gibbs; por el contrario, si el proceso es irreversible «parte de G se disipa» en δI, por lo que la función de Gibbs fija la cantidad de trabajo máximo que puede conseguirse de un sistema que evoluciona en condiciones de presión y temperatura constantes. Por supuesto, puede realizarse una argumentación paralela para la función de Helmholtz, cuando un proceso isotermo transcurre a volumen constante.

5.3. Criterios de equilibrio termodinámico

La respuesta de la Termodinámica a las preguntas qué se entiende por equilibrio y cuál es el criterio que lo define, se resume en las dos afirmaciones siguientes:

- Un sistema se encuentra en un estado de *equilibrio estable* cuando no es posible que efectúe ningún proceso espontáneo.

- La entropía aumenta en los procesos espontáneos hasta alcanza su valor máximo en el equilibrio.

Haciendo uso de ellas, se ha llegado a las conclusiones expuestas en el apartado anterior acerca de las funciones características y en particular las que se siguen de (5.3). Es decir: que la energía interna alcanza en el equilibrio su valor mínimo, aunque conviene resaltar al respecto que tal valor extremo se alcanza cuando se mantienen constantes los valores de S, V, $Y_1,\ldots, Y_n$. Tal situación es lo que se conoce como un problema de *extremos condicionados*, para cuya solución suele recurrirse al método de los *multiplicadores de Lagrange* [Apóstol (1960), pág. 148, Arfken (1985), pág. 945] y que ha sido la técnica seguida para obtener los criterios de equilibrio termodinámicos en obras anteriores [Criado-Sancho y Casas-Vázquez (2004)].

Sin embargo, para simplificar el tratamiento del problema se va a seguir un procedimiento diferente considerando un sistema constituido por dos subsistemas, cada uno de los cuales satisface

$$\mathrm{d}U^{(k)} = T^{(k)}\mathrm{d}S^{(k)} - P^{(k)}\mathrm{d}V^{(k)} + \sum_{i=1}^{n} X_i^{(k)}\ \mathrm{d}Y^{(k)} \qquad (k = 1, 2) \tag{5.36}$$

Tanto los valores de la energía interna, como de las variables extensivas del sistema han de satisfacer

$$U = U^{(1)} + U^{(2)} \tag{5.37}$$

$$S = S^{(1)} + S^{(2)}, \qquad V = V^{(1)} + V^{(2)} \tag{5.38}$$

$$Y = Y_i^{(1)} + Y_i^{(2)} \qquad (i = 1,\ldots, n) \tag{5.39}$$

y al diferenciar en (5.37) y tener en cuenta (5.36), se obtiene

$$\mathrm{d}U = \sum_{k=1}^{2}\left[T^{(k)}\mathrm{d}S^{(k)} - P^{(k)}\mathrm{d}V^{(k)} + \sum_{i=1}^{n} X_i^{(k)}\mathrm{d}Y_i^{(k)} \right] \tag{5.40}$$

Por otra parte, al diferenciar en (5.38), (5.39), la constancia de S, V, $Y_1,\ldots, Y_n$ permite establecer las igualdades

$$\mathrm{d}S^{(1)} = -\mathrm{d}S^{(2)}, \qquad \mathrm{d}V^{(1)} = -\mathrm{d}V^{(2)} \tag{5.41}$$

$$\mathrm{d}Y_i^{(1)} = -\mathrm{d}Y_i^{(2)} \qquad (i = 1,\ldots, n) \tag{5.42}$$

que sustituidas en (5.40), conducen a la siguiente expresión diferencial para la energía interna

$$\mathrm{d}U = (T^{(1)} - T^{(2)})\mathrm{d}S^{(1)} - (P^{(1)} - P^{(2)})\mathrm{d}V^{(1)} + \\ + \sum_{i=1}^{n} (X_i^{(1)} - X_i^{(2)})\ \mathrm{d}Y_i^{(1)} \tag{5.43}$$

donde las diferenciales $\mathrm{d}S^{(1)}$, $\mathrm{d}V^{(1)}$, $\mathrm{d}Y_i^{(1)}$, ..., $\mathrm{d}Y_n^{(1)}$, no están sometidas a ninguna restricción, de tal modo que para que U alcance su valor mínimo, han de satisfacerse las condiciones

$$T^{(1)} = T^{(2)} \tag{5.44}$$

$$P^{(1)} = P^{(2)} \tag{5.45}$$

$$X_i^{(1)} = X_i^{(2)} \qquad (i = 1,...,n) \tag{5.46}$$

que constituyen los criterios generales de equilibrio para cualquier sistema. Por consiguiente, para que se alcance el equilibrio termodinámico es necesario que:

- La temperatura sea la misma en todas las partes del sistema (*equilibrio térmico*).
- La presión sea la misma en cualquier subsistema[4] (*equilibrio mecánico*).
- Cada una de las fuerzas ha de poseer el mismo valor en todas las partes del sistema.

Ejercicio 5.3

Dos recintos rodeados de aislante térmico poseen el mismo volumen y están conectados por un capilar provisto de llave de paso. Al comienzo del experimento el recinto 1 contiene n moles de gas ideal a temperatura T, en tanto que en el recinto 2 se ha hecho el vacío. Se abre la llave de paso y se deja que pase gas del recinto 1 al 2 hasta que se igualan las presiones, momento en el que se cierra de nuevo la llave de paso.

[4] Conviene matizar que esta afirmación solo es cierta si se omite la consideración de los efectos superficiales.

Si el proceso transcurre de forma reversible y en el recinto 1 quedan λn, ¿qué valor posee λ y cuáles son las temperaturas de ambos recintos?

Solución

Situación inicial

Un solo sistema caracterizado por las variables P, V, T, n

El valor de la energía interna del sistema es $U = \frac{3}{2}nRT$

El valor de la entropía del sistema es[5] $S = nR\left[\ln V + \frac{3}{2}\ln T + C\right]$

Situación final

Tabla 5.2

SISTEMA 1	SISTEMA 2
P', V, T_1	P', V, T_2
$n\lambda$	$n(1-\lambda)$
$U_1 = \frac{3}{2}n\lambda RT_1$	$U_2 = \frac{3}{2}n(1-\lambda)RT_2$
$S_1 = n\lambda R\left[\ln V + \frac{3}{2}\ln T_1 + C\right]$	$S_2 = n(1-\lambda)R\left[\ln V + \frac{3}{2}\ln T_2 + C\right]$

Consideraciones acerca de la energía interna

1) Puesto que los sistemas están aislados en su conjunto, la energía interna se conserva ($U = U_1 + U_2$) y, de acuerdo con la información anterior, ha de satisfacerse

$$T = \lambda T_1 + (1 - \lambda)T_2 \tag{5.47}$$

2) Cada uno de los sistemas ha de satisfacer las correspondientes ecuaciones de estado (en este caso la del gas ideal), es decir:

[5] Este resultado se deduce de forma inmediata de (4.43).

$$PV = nRT \tag{5.48a}$$

$$P'V = nR\lambda T_1 \tag{5.48b}$$

$$P'V = n(1-\lambda)RT_2 \tag{5.48c}$$

y al igualar los segundos miembros de (5.48b) y (5.48c) se obtiene la relación

$$\lambda T_1 = (1-\lambda)T_2 \tag{5.49}$$

- Conclusión 1) De las expresiones (5.47) y (5.49) se obtiene

$$T_1 = \frac{1}{2\lambda}T, \qquad T_2 = \frac{1}{2(1-\lambda)}T \tag{5.50}$$

- Conclusión 2) Haciendo uso de (5.48a), (5.48b) y (5.50) es posible escribir

$$\frac{P}{P'} = \frac{1}{\lambda}\frac{T}{T_1} = 2 \tag{5.51}$$

Consideraciones acerca de la entropía

La entropía en la situación final posee el valor $S' = S_1 + S_2$. Así, teniendo en cuenta la información recogida en la Tabla 5.2 se comprueba que

$$\frac{S'}{nR} = \ln V + C + \frac{3}{2}\left[\lambda \ln T_1 + (1-\lambda)\ln T_2\right] \tag{5.52}$$

y haciendo uso de las relaciones (5.50), se llega al resultado

$$\frac{S'}{nR} = \ln V + \frac{3}{2}\ln T - \frac{3}{2}\ln 2 + C - \frac{3}{2}\left[\lambda \ln \lambda + (1-\lambda)\ln(1-\lambda)\right] \tag{5.53}$$

De acuerdo con el segundo principio, la entropía debe poseer un máximo en el equilibrio. Esta consideración nos permite determinar el valor de λ calculando cuál es el máximo de S' en la expresión (5.53). En este caso, la condición de extremo exige que se verifique

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\lambda}\left[\lambda \ln \lambda + (1-\lambda)\ln(1-\lambda)\right] = \ln\frac{\lambda}{1-\lambda} = 0 \tag{5.54}$$

de donde se deduce que $\lambda = 1 / 2$.

Conclusión final

Los resultados anteriores permiten establecer que:

- La masa de gas se reparte por igual entre los dos recintos.
- Las temperaturas son las mismas en ambos recintos $T_1 = T_2 = T$

EJERCICIOS DE AUTOEVALUACIÓN

Ejercicio A5.1

La densidad del etanol a 20 °C es de 0,789 g ml^{-1}. Cuando se comprime 1 kg de etanol a 20 °C (supuesto incompresible) desde la presión atmosférica hasta 50 atm en un recinto, la variación de la función de Gibbs vale:

a) 6,29 kJ
b) 49 kJ
c) 18 kJ
d) 0,629 kJ

Ejercicio A5.2

Si se hubiera supuesto incompresible el agua y se hace uso de los datos y resultados del Ejercicio 2.3, ¿de qué orden es el error cometido respecto al resultado del Ejercicio 5.2?

a) 1%
b) 10%
c) 0,5%
d) 0,05%

Ejercicio A5.3

Considérese un sistema dotado con dos grados de libertad que efectúa un proceso isotermo. La variación que experimenta la función de Helmholtz coincide con:

a) El trabajo realizado durante el proceso, sea cual sea el sistema.
b) El calor que acompaña al proceso cambiado de signo, sea cual sea el sistema.
c) El calor que acompaña al proceso, en el caso de que se trate del gas ideal.
d) El calor que acompaña al proceso cambiado de signo, en el caso de que se trate del gas ideal.

Ejercicio A5.4

La forma integrada de la ecuación fundamental de cierto sistema corresponde a la siguiente dependencia explícita

$$U = CV^{-2/3} \exp(aS)$$

donde a y C son constantes.

Deducir las expresiones de C_V y de la ecuación de estado.

Ejercicio A5.5

Las ecuaciones de estado térmica y calórica de un sistema que satisface el enunciado de Planck del tercer principio son

$$P = CV^{-1/2}T^{3/2} \qquad U = CV^{1/2}T^{3/2}$$

donde C es una constante.

Procédase a integrar la ecuación fundamental (5.1) para obtener la expresión explícita de la relación funcional $U = U(S,V)$.

Capítulo 6

Gas real puro

6.1. Ecuación de estado de un gas
  6.1.1. Ecuaciones de estado de gases cuya capacidad calorífica molar solo es función de la temperatura.
6.2. Ecuación de Van der Waals
  6.2.1. Ecuación de Van der Waals en términos de variables reducidas.
  6.2.2. Límites de estabilidad de las isotermas de Van der Waals.
6.3. Diagrama *P-V-T*.
6.4. Funciones termodinámicas del gas ideal.
  6.4.1. El gas ideal como sistema de referencia.
6.5. Función actividad de un gas.
  6.5.1. Determinación de la actividad de un gas.
Apéndice 6A. Algunas ecuaciones de estado.
Apéndice 6B. Efecto Joule–Thomson.

OBJETIVOS

General

Explicitar las ideas básicas acerca de la ecuación de estado, proporcionando algunas expresiones explícitas que permitan efectuar cálculos relacionados con un sistema real en fase gaseosa.

Específicos

1. Definir en qué consiste un desarrollo del virial.
2. Introducir la ecuación de Van der Waals.
3. Expresar la ecuación de estado en términos de variables reducidas.
4. Estudiar la estabilidad en un diagrama *P-V-T*.

5. Deducir expresiones explícitas para las funciones termodinámicas de un gas ideal.
6. Explicar cómo se refieren las propiedades termodinámicas de un gas real a las respectivas funciones del gas ideal.
7. Definir la función *actividad* de un gas.
8. Explicar en qué consiste el *efecto Joule–Thomson*.

PALABRAS CLAVE

Ecuación de estado	Límite de estabilidad
Desarrollo del virial	Punto crítico
Temperatura de Boyle	Funciones del gas ideal
Ecuación de Van der Waals	El gas ideal como sistema de referencia
Variables de estado reducidas	Función actividad
Principio de los estados correspondientes	Efecto Joule-Thomson
Diagrama *P-V-T*	Punto de inversión

IDEAS BÁSICAS

En el Capítulo 4 se estudiaron aspectos generales relacionados con las ecuaciones de estado térmica y calórica, haciendo énfasis en cómo relacionarlas entre sí. No obstante, antes de abordar el estudio de un gas puro, conviene resaltar algunas ideas básicas:

- Solo a partir de los principios de la Termodinámica no es posible deducir la expresión explícita de la ecuación de estado, ya que para ello es preciso a recurrir a las técnicas de la Mecánica Estadística [Hill (1956), (1960)], [McQuarrie (1976)], [Sesé-Sánchez y Criado-Sancho (1990)].
- El tercer principio de la Termodinámica permite establecer un origen natural para la medida de entropías en el cero absoluto. Sin embargo, ello no puede aplicarse a los gases, ya que su comportamiento no es extrapolable para $T \to 0$.

- Experimentalmente se comprueba que en el límite $P \to 0$ (equivalente a $V \to \infty$) todos los gases tienden al comportamiento ideal [ecuación (2.10)]. Es decir, para 1 mol de cualquier gas[1] se verifica

$$\lim_{v \to \infty} \frac{Pv}{RT} = 1 \tag{6.1}$$

6.1. Ecuación de estado de un gas

De los dos comportamientos límite que acaban de mencionarse ($T \to 0$ y $P \to 0$) solo el segundo de ellos tiene sentido en el caso de un gas, de tal manera que (6.1) es el criterio que determina si una determinada ecuación térmica de estado posee sentido físico. Asimismo, la expresión (6.1) permite proponer una ecuación de estado (de carácter completamente general) construida como serie de potencias inversas del volumen[2].

$$\frac{Pv}{RT} = 1 + B_2(T)\frac{1}{v} + B_3(T)\frac{1}{v^2} + \cdots \tag{6.2}$$

que se conoce como *ecuación del virial*[3], en la cual los términos $B_n(T)$ solo dependen de la temperatura, dándose a $B_2(T)$ el nombre de segundo coeficiente del virial.

Por lo que respecta a la ecuación de estado calórica, de (4.14) se deduce

$$\frac{u}{R} = u_1(T) - T^2 \frac{\mathrm{d}B_2}{\mathrm{d}T}\frac{1}{v} - \frac{1}{2}T^2 \frac{\mathrm{d}B_3}{\mathrm{d}T}\frac{1}{v^2} - \frac{1}{3}T^2 \frac{\mathrm{d}B_4}{\mathrm{d}T}\frac{1}{v^3} + \cdots \tag{6.3}$$

de tal modo que la descripción completa del gas, además de los coeficientes del virial, requiere conocer la función $u_1(T)$.

---

[1] En este capítulo (salvo cuando se indique lo contrario de forma explícita) se considera que el sistema consta de 1 mol y se emplean letras minúsculas para referirse a las variables extensivas (molares).

[2] También puede escribirse como serie de potencias de la presión. Para más detalles puede consultarse [Criado-Sancho y Casas-Vázquez (2004) pág. 170].

[3] Conviene matizar que en el caso de gases completamente ionizados (denominados plasmas), además de las potencias de $(1/v)$ con exponentes enteros también hay términos con exponentes fraccionarios, como $(1/v)^{1/2}$ o $(1/v)^{3/2}$.

A diferencia de la ecuación de estado de los gases ideales, en que la identidad del gas concreto desaparece en una información que sólo depende del número de moles, en las ecuaciones (6.2), (6.3) y las demás de este capítulo, las propiedades concretas de cada gas emergen en los coeficientes $B_n(T)$, que dependen del gas que se está estudiando.

6.1.1. Ecuaciones de estado de gases cuya capacidad calorífica molar c_v solo es función de la temperatura

En la bibliografía Reid *et al.* (1977), págs. 36-53 se propone un gran número de ecuaciones de estado, algunas de las cuales se recogen en el Apéndice 6A. La complejidad de las expresiones responde más a la búsqueda de aplicación en cálculos técnicos, que al estricto contenido físico que incluyen; ello explica que pueda conseguirse una descripción satisfactoria del comportamiento gaseoso utilizando como ecuaciones de estado expresiones matemáticas sencillas.

Puede llegarse a ecuaciones de estado poco complejas en su forma, aunque capaces de interpretar razonablemente bien el comportamiento del gas, si se consideran dependencias funcionales compatibles con las condiciones siguientes:

1. La capacidad calorífica c_v sólo es función de la temperatura.
2. Satisfacer la condición (6.1).

La primera de las condiciones implica que la ecuación de estado térmica sea del tipo (4.20), es decir:

$$P = T\Psi(v) + \varphi(v) \tag{6.4}$$

en tanto que la segunda condición exige que se verifique

$$\lim_{v \to \infty} \left[v\Psi(v) + \frac{1}{T} v\varphi(v) \right] = R \tag{6.5}$$

para lo cual es necesario que se cumplan las respectivas igualdades

$$\lim_{v \to \infty} \left[v\Psi(v) \right] = R \qquad \lim_{v \to \infty} \left[v\varphi(v) \right] = 0 \tag{6.6}$$

Si las funciones del volumen que aparecen en (6.6) se expresan mediante los desarrollos en serie

$$\varphi(v) = a_0 + a_1 \frac{1}{v} + a_2 \frac{1}{v^2} + \cdots \tag{6.7}$$

$$\Psi(v) = b_0 + b_1 \frac{1}{v} + b_2 \frac{1}{v^2} + \cdots \tag{6.8}$$

los límites que aparecen en (6.6) se convierten en

$$\lim_{v \to \infty} \left[v\Psi(v) \right] = \lim_{v \to \infty} \left[b_0 v + b_1 + b_2 \frac{1}{v} + \ldots \right] = R \tag{6.9}$$

$$\lim_{v \to \infty} \left[v\varphi(v) \right] = \lim_{v \to \infty} \left[a_0 v + a_1 + a_2 \frac{1}{v} + \ldots \right] = 0 \tag{6.10}$$

y así es posible determinar el valor de los primeros coeficientes de los respectivos desarrollos

$$a_0 = 0, \qquad a_1 = 0, \qquad b_0 = 0, \qquad b_1 = R \tag{6.11}$$

Sustituyendo el resultado que acaba de obtenerse en (6.7) y (6.8), la ecuación de estado (6.4) puede escribirse como serie de potencias de la inversa del volumen. Al truncar la serie omitiendo los términos de orden superior a v^{-2}, la ecuación de estado viene dada por

$$P = RT \frac{1}{v} + b_2 T \frac{1}{v^2} + a_2 \frac{1}{v^2} \tag{6.12}$$

que puede escribirse de acuerdo con las ordenaciones de términos que se detallan a continuación:

Ordenación 1. Se definen los nuevos parámetros

$$a = -a_2, \qquad b = b_2/R \tag{6.13}$$

con lo cual (6.12) adopta la forma

$$P + \frac{a}{v^2} = \frac{RT}{v} \left(1 + \frac{b}{v} \right) \tag{6.14}$$

Al introducir la variable auxiliar $x = b/v$ y tener en cuenta el desarrollo

$$(1 - x)^{-1} = 1 + x + x^2 + \ldots \tag{6.15}$$

se llega al resultado

$$\left(1+\frac{b}{v}\right)=\left(1-\frac{b}{v}\right)^{-1}=\frac{v}{v-b} \tag{6.16}$$

que sustituido en (6.14) da lugar a la ecuación de estado

$$P+\frac{a}{v^2}=\frac{RT}{v-b} \tag{6.17}$$

Ordenación 2. La ecuación (6.12) se reordena en la forma

$$\frac{Pv}{RT}=1+\left(\frac{b_2}{R}+\frac{a_2}{RT}\right)\frac{1}{v}=1+B_2\frac{1}{v} \tag{6.18}$$

que constituye un desarrollo del virial en el que sólo interviene el segundo coeficiente, cuya expresión explícita viene dada por

$$B_2(T)=b-\frac{a}{RT} \tag{6.19}$$

Al definir la *temperatura de Boyle* T_B como aquella para la cual se anula el segundo coeficiente del virial, se concluye que para aquellos gases cuya c_v solo depende de la temperatura, T_B viene dada por

$$T_B=\frac{a}{bR} \tag{6.20}$$

Ejercicio 6.1

Demuéstrese que los coeficientes del virial de un gas cuya capacidad calorífica c_v solo depende de la temperatura vienen dados por la expresión

$$B_n(T)=b_n-\frac{c_n}{T}\qquad (n=1,2,\ldots) \tag{6.21}$$

donde b_n y c_n son constantes.

Solución

Al derivar con respecto a T los dos miembros de (6.3) se obtiene

$$\frac{c_v}{RT}-\frac{u}{RT^2}=-\left(\frac{\mathrm{d}B_2}{\mathrm{d}T}+T\frac{\mathrm{d}^2B_2}{\mathrm{d}T^2}\right)\frac{1}{v}-\frac{1}{2}\left(\frac{\mathrm{d}B_3}{\mathrm{d}T}+T\frac{\mathrm{d}^2B_3}{\mathrm{d}T^2}\right)\frac{1}{v^2}-\cdots \qquad (6.22)$$

que puede reordenarse del modo siguiente

$$\frac{c_v}{RT}-\frac{3}{2}\frac{1}{T}-\left(2\frac{\mathrm{d}B_2}{\mathrm{d}T}+T\frac{\mathrm{d}^2B_2}{\mathrm{d}T^2}\right)\frac{1}{v}-\frac{1}{2}\left(2\frac{\mathrm{d}B_3}{\mathrm{d}T}+T\frac{\mathrm{d}^2B_3}{\mathrm{d}T^2}\right)\frac{1}{v^2}-\cdots \qquad (6.23)$$

De acuerdo con la hipótesis del enunciado, c_v solo ha de ser función de la temperatura, lo cual exige que en (6.23) se anulen todos los términos que multiplican a los términos v^{-n}, es decir:

$$T\frac{\mathrm{d}^2B_n}{\mathrm{d}T^2}+2\frac{\mathrm{d}B_n}{\mathrm{d}T}=0 \qquad (n=1,2,\ldots) \qquad (6.24)$$

Para resolver estas ecuaciones diferenciales, se introducen las variables auxiliares $y_n = \mathrm{d}B_n/\mathrm{d}T$, con lo cual (6.24) se convierte en

$$\frac{\mathrm{d}y_n}{\mathrm{d}T}+2\frac{y_n}{T}=0 \qquad (n=1,2,\ldots) \qquad (6.25)$$

cuya solución viene dada por

$$y_n=b_nT^{-2} \qquad (n=1,2,\ldots) \qquad (6.26)$$

que escrita como

$$\frac{\mathrm{d}B_n}{\mathrm{d}T}=b_nT^{-2} \qquad (n=1,2,\ldots) \qquad (6.27)$$

conduce de forma inmediata a (6.21).

Con respecto a (6.21), basta introducir la nuevas variables $a_n = Rc_n$, para comprobar que coincide con la expresión (6.19) deducida previamente.

6.2. Ecuación de Van der Waals

Basta una reordenación de (6.17) para obtener la conocida ecuación de Van der Waals[4],

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \tag{6.28}$$

Se trata de una expresión que se deduce fácilmente en Mecánica Estadística y que a nivel molecular posee un significado físico bien definido [Sesé-Sánchez y Criado-Sancho (1990), vol. 2 págs. 57, 66-69]. Conviene resaltar que en la ecuación VdW resulta inmediato expresar la presión como función del volumen

$$P = \frac{RT}{(v - b)} - \frac{a}{v^2} \tag{6.29}$$

aunque presenta el inconveniente de que el volumen no puede escribirse de forma explícita como función de la presión.

Finalmente, conviene mencionar que si se consideran n moles de gas, la ecuación de VdW adopta la forma

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \tag{6.30}$$

Ejercicio 6.2

a) Establézcanse las expresiones diferenciales de la energía interna, el trabajo y el calor para un gas de Van der Waals.

b) En el supuesto de que el dióxido de carbono siga la ecuación VdW, cálculese el trabajo que acompaña a la compresión isoterma de 1 mol a 300 K desde el volumen inicial de 10 L hasta el volumen final de 0,1 L. Compárese con el resultado previsto para comportamiento ideal.

---

[4] Para simplificar la escritura en muchas ocasiones se hará referencia a la ecuación de Van der Waals empleando las siglas VdW.

Datos: Los parámetros de VdW del CO_2 son a = 3,59 atm L^2 mol^{-2} y b = 0,0427 L mol^{-1}

Solución

a) La expresión conjunta de (2.37), (4.1a) y (6.28) permite escribir

$$\mathrm{d}u = c_v \mathrm{d}T + \frac{a}{v^2}\mathrm{d}v \tag{6.31}$$

Por otra parte, al sustituir la expresión (6.29) en đW = –PdV, se llega al resultado

$$đW = -\frac{RT}{v-b}\mathrm{d}v + \frac{a}{v^2}\mathrm{d}v \tag{6.32}$$

Al tener en cuenta los resultado obtenidos para du y đW, se concluye que

$$đQ = c_v \mathrm{d}T + \frac{RT}{v-b}\mathrm{d}v \tag{6.33}$$

b) Una vez efectuada la integración en (6.32), el trabajo del proceso viene dado por

$$W = -RT\ln\frac{v_2-b}{v_1-b} - a\left(\frac{1}{v_2}-\frac{1}{v_1}\right) \tag{6.34}$$

que al sustituir los datos del enunciado da lugar al valor

$$W = 91{,}34 \text{ atm L} = 9{,}25 \text{ kJ}$$

Si se hubiera supuesto comportamiento ideal, el resultado habría sido

$$W = -RT\ln\frac{v_2}{v_1} = 113{,}3 \text{ atm L} = 11{,}47 \text{ kJ}$$

lo que pone de manifiesto una diferencia del orden del 25% con lo previsto por el modelo de VdW.

6.2.1. Ecuación de Van der Waals en términos de variables reducidas

En la ecuación de VdW (6.28) intervienen dos parámetros propios del gas considerado; sin embargo, no conviene perder de vista que el «esquele-

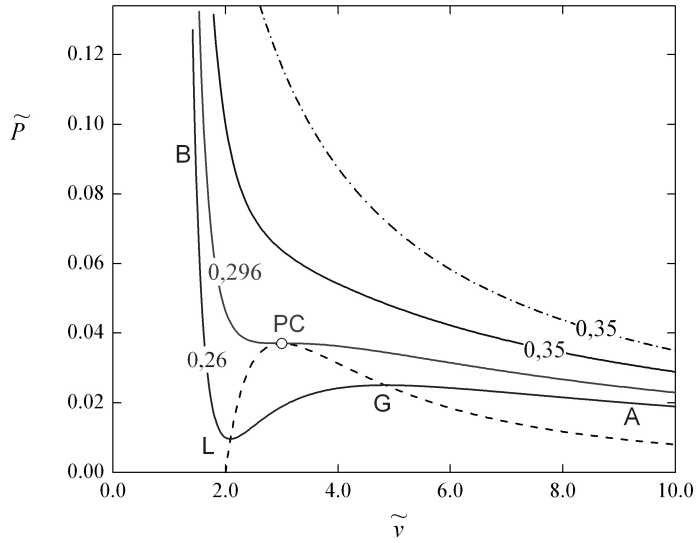

Figura 6.1. Las curvas de trazo continuo son isotermas de un gas de Wan der Waals correspondientes a diferentes valores de la temperatura reducida. La curva de trazos y puntos es la isoterma de un gas ideal para temperatura reducida de 0,35. El límite de estabilidad del gas de Van der Waals se representa por la curva de trazos que alcanza su máximo en el punto crítico; nótese que para la temperatura reducida de 0,26, la región de inestabilidad está asociada con el tramo LG de la isoterma.

to» de la fórmula es el mismo, independientemente de cuál sea la sustancia considerada. Un modo de conseguir una expresión «universal» de la ecuación de estado es introducir *variables reducidas*, que se construyen como cociente entre la magnitud física y un parámetro que posea sus mismas dimensiones; en el caso de una ecuación de estado térmico las variables de estado reducidas vienen dadas por:

$$\tilde{P} = P / P_0, \qquad \tilde{v} = v / v_0, \qquad \tilde{T} = T / T_0 \tag{6.35}$$

Por consiguiente, al introducir las variables reducidas en la ecuación (6.29) se obtiene

$$a^{-1}b^2 P_0 \tilde{P} = \frac{a^{-1}bRT_0\tilde{T}}{(v_0 b^{-1}\tilde{v} - 1)} - \frac{1}{(v_0 b^{-1}\tilde{v})^2} \tag{6.36}$$

con lo que definiendo los parámetros de reducción en la forma[5]

[5] Muchos lectores podrán constatar que en la inmensa mayoría de los textos la reducción se efectúa utilizando las correspondientes magnitudes críticas P_c, v_c, T_c. En nuestro

$$P_0 = ab^{-2}, \quad v_0 = b, \quad T_0 = ab^{-1}R^{-1} \tag{6.37}$$

se concluye que la ecuación de VdW escrita en términos de variables reducidas viene dada por

$$\left(\tilde{P} + \frac{1}{\tilde{v}^2}\right)(\tilde{v} - 1) = \tilde{T} \tag{6.38}$$

de la que fácilmente puede expresarse la presión como función de la temperatura y el volumen

$$\tilde{P} = \frac{\tilde{T}}{(\tilde{v} - 1)} - \frac{1}{\tilde{v}^2} \tag{6.39}$$

La existencia de ecuaciones como (6.38) parece sugerir que todas las sustancias pueden obedecer a una misma ecuación de estado, siempre que se utilicen variables reducidas [por supuesto, no conviene olvidar las aproximaciones a las que se ha recurrido para deducir la ecuaciones (6.17) o (6.28)]. Ello es lo que se conoce como *principio de los estados correspondientes*, cuya exposición y crítica puede encontrarse en Criado-Sancho y Casas-Vázquez (2004), pág. 173.

Asimismo, conviene mencionar que al efectuar la reducción de variables de acuerdo con (6.35)-(6.37), el factor de compresibilidad viene dado por

$$Z = \frac{Pv}{RT} = \frac{\tilde{P}\tilde{v}}{\tilde{T}} \tag{6.40}$$

y la ecuación de estado del gas ideal en términos de las variables reducidas adopta la forma

$$\tilde{P}\tilde{v} = \tilde{T} \tag{6.41}$$

En la Figura 6.1 las curvas de trazo continuo corresponden a isotermas de VdW calculadas a partir de (6.39). Puede comprobarse que para $\tilde{T} > 0{,}296$ tales curvas son estrictamente decrecientes y su forma análoga a la de las isotermas del gas ideal (la curva de trazos y puntos corresponde a

---

caso, se opta por los parámetros de reducción (6.35), ya que aún no se han establecido los criterios para determinar el punto crítico.

la isoterma de un gas ideal para $\tilde{T}$ = 0,35), aunque también se pone de manifiesto una discrepancia cuantitativa importante entre las isotermas de VdW y las del gas ideal.

Para valores de $\tilde{T}$ inferiores a 0,296 las isotermas de VdW presentan un bucle con un punto mínimo L (cuya presión puede ser negativa) y con un máximo menos acusado en el punto G. En el apartado siguiente se estudian las implicaciones de carácter físico que plantea la existencia de tales bucles en las isotermas.

6.2.2. Límites de estabilidad de las isotermas de Van der Waals

La predicción de presiones negativas no es la única patología del modelo de VdW, ya que la propia existencia de bucles implica un absurdo físico, pues no tiene sentido que un gas aumente su presión al aumentar el volumen. Por consiguiente, cualquier ecuación de estado sólo es válida si satisface la condición $\left(\partial\tilde{P}/\partial\tilde{v}\right)_{\tilde{T}} < 0$, de tal manera que aquellas situaciones en que $\left(\partial\tilde{P}/\partial\tilde{v}\right)_{\tilde{T}} = 0$ constituyen *límites de estabilidad* del modelo (por ejemplo, los puntos L y G en la Figura 6.1). Para el caso de VdW dicho límite puede determinarse derivando en (6.39), lo que da lugar a la igualdad

$$\left(\frac{\partial\tilde{P}}{\partial\tilde{v}}\right)_{\tilde{T}} = -\frac{\tilde{T}}{(\tilde{v}-1)^2} + \frac{2}{\tilde{v}^3} = 0 \tag{6.42}$$

de la cual puede obtenerse la temperatura límite

$$\tilde{T}_{\text{lim}} = 2\frac{(\tilde{v}-1)^2}{\tilde{v}^3} \tag{6.43}$$

cuya sustitución en (6.39) permite determinar cuál es el valor límite de la presión para un volumen dado

$$\tilde{P}_{\text{lim}} = \frac{\tilde{v}-2}{\tilde{v}^3} \tag{6.44}$$

La representación de $\tilde{P}_{\text{lim}}$ frente a $\tilde{v}$ da lugar a la curva de trazos dibujada en la Figura 6.1 y constituye el límite de estabilidad. Como puede observarse, dicha curva posee un máximo, denominado *punto crítico* PC, cuyas

coordenadas se determinan del modo habitual; es decir, estableciendo la ecuación

$$\left(\frac{\partial \tilde{P}_{\lim}}{\partial \tilde{v}}\right)_{\tilde{T}} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\tilde{v}}\left(\frac{\tilde{v}-2}{\tilde{v}^3}\right) = 0 \tag{6.45}$$

que junto con (6.43) y (6.44) se obtiene el resultado

$$\tilde{v}_{\mathrm{c}} = 3, \qquad \tilde{T}_{\mathrm{c}} = 8/27 = 0{,}296, \qquad \tilde{P}_{\mathrm{c}} = 1/27 = 0{,}037 \tag{6.46}$$

Estos valores, sustituidos en la expresión (6.40), permiten concluir que la ecuación de VdW predice para todos los gases el siguiente valor del coeficiente de compresibilidad en el punto crítico

$$Z_{\mathrm{c}} = \frac{\tilde{P}_{\mathrm{c}}\tilde{v}_{\mathrm{c}}}{\tilde{T}_{\mathrm{c}}} = \frac{3}{8} = 0{,}375 \tag{6.47}$$

6.3. Diagrama *P-V-T*

Para estudiar el grado de concordancia entre el modelo de VdW y los valores experimentales, se efectúa la comparación con datos de presión, volumen y temperatura medidos para el dióxido de carbono (cuyos parámetros *a* y *b* se dan en el enunciado del Ejercicio 6.2). En la Tabla 6.1 se comparan los valores experimentales de las constantes críticas del dióxido de carbono [Reid et al (1977), pág. 633] con los previstos a partir de las ecuaciones (6.35), (6.37) y (6.46), pudiendo comprobarse que existe una excelente concordancia en el caso de la temperatura y la presión críticas, pero no así en el del volumen (error del 35%); ello da lugar a un error del mismo orden entre Z_c = 0,375 previsto por el modelo de VdW y el valor experimental Z_c = 0,277.

Tabla 6.1. Variables críticas del dióxido de carbono

Variable Crítica	Experimental	Previsto por VdW
P_c (atm)	72,8	72,9
v_c (L mol^{-1})	0,095	0,128
T_c (K)	304,2	303,8

Considerando el diagrama *P-V-T* en su conjunto, existe concordancia cualitativa entre las predicciones del modelo VdW que se muestran en la Figura 6.1 y los resultados experimentales del dióxido de carbono recogidos en la Figura 6.2. Respecto a la comparación entre ambas figuras, conviene matizar que en la Figura 6.1 la curva de trazos corresponde al *límite de estabilidad*, en tanto que en la Figura 6.2 se trata de la *curva de coexistencia gas-líquido*. Teniendo en cuenta que el bucle de las isotermas de VdW situadas por debajo de la crítica está dentro de una región de inestabilidad, no tiene sentido físico y las coordenadas de los puntos de coexistencia gas-líquido en la Figura 6.1 han de determinarse siguiendo el criterio de igualdad de la función de Gibbs de ambas fases [Criado-Sancho y Casas-Vázquez (2004) pág. 169]. No obstante, la diferencia entre ambas curvas puede pasarse por alto siempre que nos ciñamos a consideraciones de tipo cualitativo.

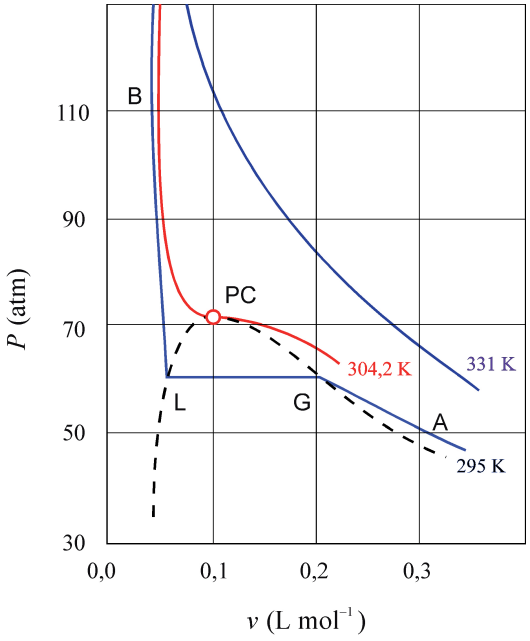

Figura 6.2. Diagrama *P-V-T* del dióxido de carbono. La región de inestabilidad está acotada por la curva de trazos que alcanza su máximo en el punto crítico.

Lo primero que se observa en el diagrama *P-V-T* del dióxido de carbono (se trata de un comportamiento común a todos los gases) es que para temperaturas altas las isotermas son curvas semejantes a hipérbolas, estricta-

mente decrecientes y sin ningún punto de inflexión, lo cual está de acuerdo con el modelo VdW, tal y como se comprueba en la Figura 6.1. Asimismo, tanto en la Figura 6.1, como en la Figura 6.2 se aprecia la existencia de *punto crítico* PC, que corresponde a un punto de inflexión con tangente horizontal de la isoterma crítica, lo cual exige que se satisfagan las condiciones

$$\text{Condiciones de punto crítico} \begin{cases} (\partial P/\partial v)_T = 0 \\ \\ (\partial^2 P/\partial v^2)_T = 0 \end{cases} \tag{6.48}$$

En la Figura 6.2 las isotermas situadas por debajo de la crítica presentan un tramo recto paralelo al eje de abscisas. Si se considera una compresión isoterma a la temperatura T = 295 K, cuyo estado inicial se representa por el punto A, a medida que el gas se comprime, disminuye su volumen y aumenta su presión hasta llegar a unas 60 atm (punto G), en el cual comienza la aparición de líquido, lo cual supone un cambio de volumen molar (pasa de 0,2 litros a 0,06 litros, aproximadamente). Durante la condensación no se modifica la presión y, una vez que todo el gas se convierte en líquido, el estado del sistema corresponde al punto L del diagrama, donde el volumen del líquido es compatible con la presión del gas durante la condensación a T = 295 K. A la izquierda del punto L la compresión se efectúa sobre líquido, menos compresible que el gas, por lo que han de aplicarse presiones muy grandes para conseguir pequeñas reducciones de volumen; ello explica que la pendiente (en valor absoluto) del tramo BL de la isoterma sea mucho mayor que la del tramo GA.

La transición gas-líquido sólo tiene lugar por debajo de la temperatura crítica, lo cual pone de manifiesto que no es posible licuar un gas mediante compresión isotérmica por encima de su punto crítico.

Ejercicio 6.3

Hágase uso de las condiciones (6.48) para determinar la presión el volumen y la temperatura críticos de un gas de Van der Waals.

a) Calcúlese el valor del factor de compresibilidad en el punto crítico.

b) Establézcase la curva que limita la región de estabilidad.

Solución

Al sustituir en (6.48) la presión prevista por (6.29), se obtiene el sistema de ecuaciones

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3} = 0 \tag{6.49}$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_T = \frac{2RT}{(v-b)^3} - \frac{6a}{v^4} = 0 \tag{6.50}$$

que junto con (6.28) conduce al resultado

$$P_c = \frac{1}{27} ab^{-2}, \qquad v_c = 3b, \qquad T_c = \frac{8}{27} ab^{-1}R^{-1} \tag{6.51}$$

a) De acuerdo con el resultado anterior, el factor de compresibilidad en el punto crítico viene dado por

$$Z_c = \frac{P_c v_c}{RT_c} = \frac{3}{8} = 0{,}375 \tag{6.52}$$

que coincide con el valor en (6.47). Esta coincidencia no es una casualidad, sino la constatación de que el valor experimental de una magnitud física no debe estar afectado por el conjunto de parámetros elegido para efectuar la reducción de variables.

b) El límite de estabilidad viene dado por la ecuación (6.49), de la cual se deducen las expresiones homólogas de (6.43) y (6.44)

$$T_{\text{lim}} = \frac{2a}{R}\frac{(v-b)^2}{v^3}, \qquad P_{\text{lim}} = a\frac{v-2b}{v^3} \tag{6.53}$$

Si las variables de estado reducidas se hubieran construido a partir de las magnitudes críticas

$$\tilde{P} = P/P_c, \quad \tilde{v} = v/v_c, \quad \tilde{T} = T/T_c \tag{6.54}$$

la ecuación de VdW reducida habría adoptado la forma

$$\left(\tilde{P}+\frac{3}{\tilde{v}^2}\right)\left(\tilde{v}-\frac{1}{3}\right)=\frac{8}{3}\tilde{T} \tag{6.55}$$

que es la que habitualmente se encuentra en la bibliografía. Su representación gráfica es análoga a la Figura 6.1, con la diferencia de que las coordenadas del punto crítico son la unidad; ello meramente supone reescalar las figuras obtenidas efectuando la reducción con los respectivos conjuntos (6.37) o (6.51).

6.4. Funciones termodinámicas del gas ideal

La expresión (4.44) referida a 1 mol de gas puede escribirse en la forma equivalente

$$\frac{s}{R}=\frac{5}{2}\ln T-\ln P+C_2 \tag{6.56}$$

donde se ha tenido en cuenta [recordar las ecuaciones (2.37), (4.4), (4,5) y (4.27)] que la capacidad calorífica a presión constante de un gas ideal viene dada por (5/2)R.

Por otra parte, la constante de integración C_2 puede eliminarse si se conoce la entropía para un valor dado de la presión, por ejemplo $s^0(T) = s(T,P^0)$, con lo cual (6.56) se convierte en

$$s(T,P) = s^0(T) - R \ln (P/P^0) \tag{6.57}$$

A partir de esta última expresión y haciendo uso de las ecuaciones (5.4)-(5.6), se deducen las expresiones de la entalpía y de las funciones características recogidas en la Tabla 6.2. Así, en el caso de la función de Gibbs, resulta inmediato obtener la expresión

$$g=u-Ts+Pv=\left(\frac{3}{2}RT-Ts^0(T)+RT\right)+RT\ln\left(P/P^0\right) \tag{6.58}$$

donde la función de Gibbs correspondiente al valor de la presión que se adopta como referencia viene dado por

$$g^0(T) = \frac{5}{2}RT - Ts^0(T) \tag{6.59}$$

de tal modo que la función de Gibbs molar viene dada por la expresión

$$g(T,P) = g^0(T) + RT\ln(P/P^0) \tag{6.60a}$$

que en el caso de elegir como *estado de referencia* el correspondiente a presión unidad, adopta la forma

$$g(T,P) = g^0(T) + RT\ln P \qquad (P^0 = 1) \tag{6.60b}$$

Tabla 6.2. Expresión de las funciones termodinámicas del gas ideal

Función	Expresión explícita (referida a 1 mol)
Energía interna	$u(T) = (3/2)\,RT$
Entropía	$s(T,P) = s^0(T) - R\ln(P/P^0)$
Entalpía	$h(T) = (5/2)\,RT$
Función de Helmholtz	$f(T,P) = f^0(T) + RT\ln(P/P^0)$
Función de Gibbs	$g(T,P) = g^0(T) + RT\ln(P/P^0)$

Teniendo en cuenta que $s^0(T)$ y, en consecuencia, $f^0(T)$ y $g^0(T)$ pueden calcularse recurriendo a la Mecánica Estadística [McQuarrie (1976) Cap.5], [Sesé-Sánchez y Criado-Sancho (1990), cap. 2 (vol. 1) págs 209-210], el estado de referencia introducido anteriormente puede utilizarse sin ninguna ambigüedad ni indefinición.

6.4.1. El gas ideal como sistema de referencia

La imposibilidad de establecer el origen de entropía de un gas en el cero absoluto y las consideraciones expuestas acerca de la posibilidad de determinar los valores de las propiedades del gas ideal, permiten establecer el siguiente estado de referencia

Estado de referencia de un gas

Las funciones termodinámicas de un gas real se refieren al valor que tendrían en un gas que satisfaga las condiciones siguientes:

- Comportamiento ideal.
- Igual temperatura que el gas real considerado.
- Una presión P^0 fijada por convenio (se adopta el valor P^0 = 1atm).

El origen con respecto al que medir los valores de la propiedad Y_i del componente i de una mezcla gaseosa se fija en Y_i^0, correspondiente al valor

$$Y^0(T) \equiv Y_{\text{ideal}}\,(P^0,T) \tag{6.61}$$

de tal modo que el valor de cualquier propiedad de un gas en el estado de referencia[6] solo es función de la temperatura.

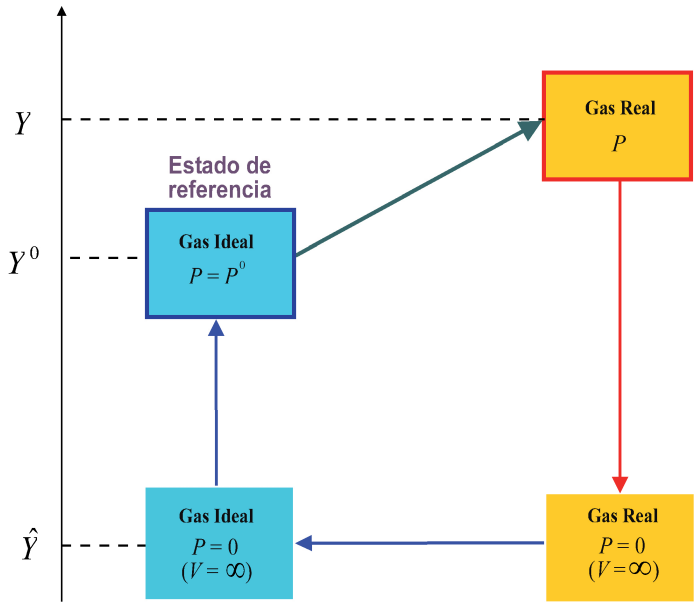

Figura 6.3. Diagrama que indica cómo pueden referirse las propiedades de un gas real a sus homólogas del gas ideal.

[6] Como criterio general, se utiliza el superíndice 0 al hacer referencia a cualquier magnitud en el estado de referencia.

La determinación experimental de la diferencia $Y - Y^0$ presenta el inconveniente de comparar el valor real de la magnitud Y con el correspondiente al gas ideal, aunque tal inconveniente puede subsanarse haciendo uso de la hipótesis de que todo gas tiende al comportamiento ideal en el límite de bajas presiones, lo cual implica que para la propiedad Y se verifica

$$\hat{Y} = \lim_{P \to 0} Y_{\text{real}} = Y_{\text{ideal}} \tag{6.62}$$

Así, al considerar la ecuación anterior, es posible considerar el ciclo esquematizado en la Figura 6.3, para el cual puede establecerse el siguiente balance

$$(Y - Y^0) + (\hat{Y} - Y)_{\text{real}} + (Y^0 - \hat{Y})_{\text{ideal}} = 0 \tag{6.63}$$

del cual se sigue la ecuación

$$Y - Y^0 = \int_0^P \left(\frac{\partial Y}{\partial P}\right)_{\text{real}} \mathrm{d}P - \int_0^{P^0} \left(\frac{\partial Y}{\partial P}\right)_{\text{ideal}} \mathrm{d}P \tag{6.64}$$

Por otra parte, al aplicar la propiedad aditiva del recinto de integración en la primera de las integrales de (6.64) se llega a la igualdad

$$\int_0^{P^0} \left(\frac{\partial Y}{\partial P}\right)_{\text{ideal}} \mathrm{d}P = \int_0^P \left(\frac{\partial Y}{\partial P}\right)_{\text{ideal}} \mathrm{d}P + \int_P^{P^0} \left(\frac{\partial Y}{\partial P}\right)_{\text{ideal}} \mathrm{d}P \tag{6.65}$$

que sustituida en (6.64) conduce al resultado

$$Y - Y^0 = \int_0^P \left[\left(\frac{\partial Y}{\partial P}\right)_{\text{real}} - \left(\frac{\partial Y}{\partial P}\right)_{\text{ideal}}\right] \mathrm{d}P + \int_{P^0}^P \left(\frac{\partial Y}{\partial P}\right)_{\text{ideal}} \mathrm{d}P \tag{6.66}$$

Ahora bien, la ecuación (6.66) requiere que sea posible expresar el volumen como función de la presión; sin embargo, ello no siempre es posible, tal y como ocurre en el caso de la ecuación de Van der Waals. En tal situación, el balance (6.63) puede escribirse siguiendo los pasos (6.64)-(6.66), aunque las integraciones se efectúan sobre el volumen

$$Y - Y^0 = \int_\infty^V \left[\left(\frac{\partial Y}{\partial V}\right)_{\text{real}} - \left(\frac{\partial Y}{\partial V}\right)_{\text{ideal}}\right] \mathrm{d}V + \int_{nRT/P^0}^V \left(\frac{\partial Y}{\partial V}\right)_{\text{ideal}} \mathrm{d}V \tag{6.67}$$

6.5. Función actividad de un gas

A diferencia del esquema seguido en el Apartado 6.4 para calcular las propiedades termodinámicas del gas ideal [cuya energía interna viene dada por (4.5)] en el que se parte de una expresión genérica de la entropía, al estudiar un gas real (cuya energía interna se desconoce) se sigue un procedimiento diferente, consistente en partir de la función de Gibbs y mediante las ecuaciones (5.14) y (5.20b) obtener la entropía, el volumen y la entalpía.

Puesto que no se conoce a priori la función $g(T,P)$, se acostumbra a utilizar una expresión formalmente análoga a la del gas ideal, con la diferencia de que en lugar de la presión se introduce una nueva variable de estado, denominada *actividad*[7] que se define del modo siguiente

Actividad de un gas

La actividad a de un gas real se define de acuerdo con la igualdad

$$g = g^0(T) + RT \ln a \tag{6.68}$$

en la cual se pone de manifiesto que la actividad en el estado de referencia posee valor unidad.

Si en las ecuaciones (5.14) y (5.20b) se emplea para la función de Gibbs la expresión (6.68), se obtienen los resultados siguientes

$$s(T,P) = s^0(T) - R\left[\ln a + T\left(\frac{\partial \ln a}{\partial T}\right)_P\right] \tag{6.69}$$

$$v(T,P) = RT\left(\frac{\partial \ln a}{\partial P}\right)_T \tag{6.70}$$

$$h(T,P) = h^0(T) - RT^2\left(\frac{\partial \ln a}{\partial T}\right)_P \tag{6.71}$$

Por otra parte, la igualdad $f = g - Pv$, junto con las ecuaciones (6.68) y (6.70), permiten llegar a la siguiente expresión de la función de Helmholtz

[7] En muchos textos se utiliza el término *fugacidad* para referirse a la actividad de un gas. Aquí se sigue el criterio de utilizar solo el término *actividad*.

$$f(T,P) = f^0(T) + RT\left[1 + \ln a - \left(\frac{\partial \ln a}{\partial \ln P}\right)_T\right] \tag{6.72}$$

en cuya deducción se ha tenido en cuenta la relación

$$f^0(T) = g^0(T) - RT \tag{6.73}$$

Asimismo, al sustituir (6.70) y (6.71) en la definición de la entalpía [ecuación (5.5)], tras unas sencillas operaciones es posible expresar la energía interna del gas del modo siguiente

$$u(T,P) = u^0(T) + RT\left[1 - \left(\frac{\partial \ln a}{\partial \ln T}\right)_P - \left(\frac{\partial \ln a}{\partial \ln P}\right)_T\right] \tag{6.74}$$

Nótese que estos resultados ponen de manifiesto que a partir de la actividad pueden determinarse todas las funciones termodinámicas de un gas real.

6.5.1. Determinación de la actividad de un gas

Si en la ecuación (6.66) se efectúa la identificación $Y \equiv g$ y se hace uso de (5.14), se obtiene el resultado

$$g - g^0 = \int_0^P \left(v - \frac{RT}{P}\right) \mathrm{d}P + \int_{P^0}^P \frac{RT}{P}\, \mathrm{d}P \tag{6.75}$$

que, de acuerdo con la definición de actividad, puede escribirse en la forma

$$\ln a = \ln \frac{P}{P^0} + \int_0^P \left(\frac{v}{RT} - \frac{1}{P}\right) \mathrm{d}P \tag{6.76a}$$

de la cual es un caso particular

$$\ln \frac{a}{P} = \int_0^P \left(\frac{v}{RT} - \frac{1}{P}\right) \mathrm{d}P \qquad (P^0 = 1) \tag{6.76b}$$

Por consiguiente, (6.76a) y (6.76b) permiten calcular la actividad de un gas a partir de su ecuación de estado; sin embargo, las ecuaciones anterio-

res solo pueden utilizarse si es posible expresarse el volumen como función de la presión (lo cual no ocurre, entre otras, para la ecuación de VdW). Para solucionar ese inconveniente, puede recurrirse a (6.67) efectuando la identificación $Y \equiv f$ y hacer uso de (5.12), con lo que se llega al resultado

$$f - f^0 = \int_\infty^v \left(-P + \frac{RT}{v} \right) \mathrm{d}v + RT \ln \frac{RT}{v} \qquad (P^0 = 1) \tag{6.77}$$

Al tener en cuenta la relación

$$g - g^0 = \left(f - f^0 \right) + \left[Pv - (Pv)^0 \right] \tag{6.78}$$

y recordar que $(Pv)^0 = RT$, se concluye que

$$\ln a = \int_\infty^v \left(-\frac{P}{RT} + \frac{1}{v} \right) dv + \ln \frac{RT}{v} + \frac{Pv}{RT} - 1 \qquad (P^0 = 1) \tag{6.79}$$

de donde se sigue que la actividad de un gas de VdW viene dada por

$$\ln a = \ln \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{RTv} + \frac{Pv}{RT} - 1 \qquad (P^0 = 1) \tag{6.80}$$

Ejercicio 6.4

Determínese la actividad del dióxido de carbono suponiendo que verifica la ecuación de estado[8]

$$\frac{Pv}{RT} = 1 + B_2^{'}(T) P \tag{6.81}$$

donde la función $B_2'(T)$ (expresado B_2' en atm^{-1}) viene dada por

$$B_2'(T) = 0{,}14674 - 19{,}947 T^{-1} - 3{,}9967 \times 10^{-4} T + 3{,}8574 \times 10^{-7} T^2 \tag{6.82}$$

y puede aplicarse entre 265 K y 320 K [Weiss (1974)].

[8] Las ecuaciones del tipo (6.81) pueden considerarse como un desarrollo de tipo virial en serie de potencias de P en lugar de la serie (6.2). La relación entre los coeficientes de ambos desarrollos viene dada en Criado-Sancho y Casas-Vázquez (2004) pág. 170.

Solución

Al sustituir (6.81) en (6.76b) y efectuar la integración, se llega al resultado

$$\ln \frac{a}{P} = B_2^{'}(T)P \tag{6.83a}$$

que puede escribirse en la forma equivalente

$$a = P \exp\left[B_2^{'}(T)P \right] \tag{6.83b}$$

Haciendo uso de las ecuaciones (6.83a) y (6.83b) se calculan los valores de la actividad del dióxido de carbono representados en la Figura 6.4.

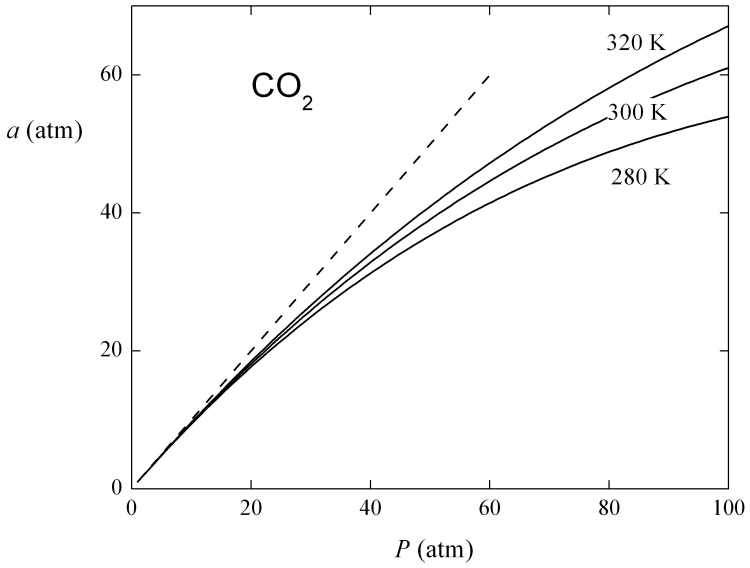

Figura 6.4. Función actividad del dióxido de carbono calculada a partir de la ecuación (6.81) para diferentes temperaturas. La línea de trazos corresponde al gas ideal (actividad y presión coinciden a cualquier temperatura); puede comprobarse como al disminuir la presión, el gas tiende al comportamiento ideal.

Lo primero que conviene matizar es que (6.83b) es válida para presiones moderadas ya que a la temperatura de 300 K el CO_2 se licua para una presión del orden de 70 atm; por consiguiente a alguno de los resultados mostrados en la Figura 6.4 para presiones del orden de 100 atm solo debe

dárseles carácter orientativo. La línea de trazos mostrada en la figura corresponde a la actividad de un gas ideal ($P = a$); puede comprobarse cómo a medida que aumenta la temperatura, el CO_2 (al igual que todos los gases) tiende al comportamiento ideal.

APÉNDICE 6A

Algunas ecuaciones de estado[9]

- **Ecuacion de Berthelot**

$$\left(P + \frac{A}{Tv^2}\right)(v - b) = RT \tag{6A.1}$$

- **Ecuacion de Redlich-Kwong**

$$\left(P + \frac{A}{T^{1/2}v(v+B)}\right)(v - B) = RT \tag{6A.2}$$

- **Ecuacion de Dieterici**

$$P(v - B) = RT\exp\left(-\frac{A}{RTv}\right) \tag{6A.3}$$

- **Ecuacion de Benedit-Webb-Rubin**

$$P = RT\rho - \left(BRT - A - \frac{C}{T^2}\right)\rho^2 + (BRT - A)\rho^3 + \\ + a\alpha\rho^6 + \frac{c\rho^3}{T^2}\left(1 + \gamma\rho^2\right)\exp\left(-\gamma\rho^2\right) \tag{6A.4}$$

  siendo ρ la densidad.

- **Ecuacion de Beattie-Bridgeman**

$$Pv = \frac{RT(1-\varepsilon)(v+B)}{v} - \frac{A}{v} \tag{6A.5}$$

[9] Tomadas de Criado-Sancho y Casas-Vázquez (2004) pág. 196.

donde se han introducido las variables

$$A = A_0\left(1-\frac{a}{v}\right) \qquad B = B_0\left(1-\frac{b}{v}\right) \qquad \varepsilon = \frac{c}{vT^3}$$

APÉNDICE 6B

Efecto Joule-Thomson

Cuando se hace pasar un gas a través de un estrechamiento, experimenta un cambio de temperatura (generalmente un enfriamiento) que se conoce como *efecto Joule-Thomson* y corresponde a un proceso isoentálpico [Criado-Sancho y Casas-Vázquez (2004) pág. 126] para el cual se define la magnitud termodinámica

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H \tag{6B.1}$$

a la que se denomina *coeficiente de Joule–Thomson* y cuantifica el cambio de temperatura asociado con el cambio de presión.

Cuando μ_{JT} posee valor positivo, el gas se enfría al pasar por el estrangulamiento de una conducción, lo cual tiene aplicación en los procesos de refrigeración. Sin embargo, el coeficiente de Joule–Thomson puede experimentar un cambio de signo, situación que corresponde a los *puntos de inversión*, que pueden determinarse a partir de la ecuación de estado del gas; así, al hacer uso de las ecuaciones (2.37) y (4.8), la expresión diferencial de la entalpía viene dada por

$$\mathrm{d}h = c_P\mathrm{d}T + \left[v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P\right]\mathrm{d}P \tag{6B.2}$$

y de ella se deduce la expresión del coeficiente de Joule–Thomson en términos de la capacidad calorífica y de la ecuación de estado

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = -\frac{1}{c_P}\left[v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P\right] \tag{6B.3}$$

Los puntos de inversión corresponden a aquella situación en que se anula μ_{JT}, lo que de acuerdo con (6B.3) tiene lugar cuando se satisface la condición

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{v}{T} \tag{6B.4}$$

En relación con la última igualdad conviene resaltar que los gases ideales la cumplen para todas las condiciones de presión, volumen y temperatura, de lo que se concluye que el efecto Joule-Thomson no se da en los gases ideales.

EJERCICIOS DE AUTOEVALUACIÓN

Ejercicio A6.1

El coeficiente de dilatación cúbica de un gas real viene dados por la expresión:

$$\alpha = \frac{(v - b)}{Tv}$$

De acuerdo con ello, su ecuación de estado debe ser:

a) $v = T\,\Pi(P)$ (donde Π es una función de la presión).

b) La de Van der Waals

c) La del virial en serie de potencias de P, tomando un solo coeficiente.

d) $v = P\Phi(T) + b$ (donde Φ es una función de la temperatura).

Ejercicio A6.2

El coeficiente de compresibilidad isoterma de un gas viene dado por:

$$\kappa = \frac{(v - b)}{Pv}$$

De acuerdo con ello, su ecuación de estado debe ser:

a) De Van der Waals

b) $P\,(v–b) = \phi(T)$, donde $\phi(T)$ es una función genérica de la temperatura.

c) $P\,(v–b) =$ const.

d) $P\,(v–b) = RT$.

Ejercicio A6.3

Los coeficientes de dilatación cúbica y de compresibilidad isoterma de un gas real vienen dados por las expresiones

$$\alpha = (v–b)/Tv \qquad \kappa = (v–b)/Pv$$

Obténgase la ecuación de estado del gas.

Ejercicio A6.4

Dedúzcase la expresión integrada de la energía interna de un gas de Van der Waals cuya capacidad calorífica se supone constante. ¿Cuál es la ecuación de sus adiabáticas?

Ejercicio A6.5

Un mol de metano, que a 300 K ocupa 10 L, se deja expandir de forma reversible y adiabática hasta ocupar 200 L. Si se supone que el gas obedece la ecuación de Van der Waals ¿cuáles son la temperatura y presión del estado final?

Determínese la temperatura final, si el gas hubiera alcanzado el volumen de 200 L dejándolo expandir de forma adiabática frente a una presión exterior igual a la del estado final alcanzado por vía reversible.

Datos: $c_v = 1{,}5R$, $a = 2{,}28$ atm L^2mol^{-2} y $b = 0{,}0428$ L mol^{-1}

Ejercicio A6.6

Cierto gas satisface la ecuación de estado

$$P(v - b) = RT$$

y su capacidad calorífica posee un valor constante.

Calcúlense las expresiones de u, h y s.

Ejercicio A6.7

Dedúzcase la expresión del coeficiente del Joule–Thomson para el gas considerado en el Ejercicio A6.6.

a) Suponiendo que el dióxido de carbono satisface esa ecuación de estado, que $b = 4{,}28 \times 10^{-2}$ L mol^{-1} y que $c_v = 1{,}5R$, efectúese una estimación de la temperatura que se alcanza cuando el gas, inicialmente a 298 K y 5 atm, experimenta un efecto Joule-Thomson que le lleva a la presión de 1 atm. ¿Puede decirse que se trata de un proceso isoentálpico?

b) ¿A qué temperatura habría llegado el gas si hubiera experimentado una expansión reversible y adiabática, partiendo del mismo estado inicial para llegar a la presión final de 1 atm?

Ejercicio A6.8

Propóngase una expresión para la diferencia $s - s^0$ en el caso de un gas de VdW. Sabiendo que para el nitrógeno los parámetros de VdW son $a = 1{,}30$ atm L^2 mol^{-1} y $b = 3{,}92 \times 10^{-2}$ L mol^{-2}, ¿cuál es el valor de $s - s^0$ para 1 mol de gas que a la temperatura de 280 K ocupa 2,278 L?

Capítulo 7

La composición en el formalismo termodinámico

7.1. La masa como variable termodinámica.
  7.1.1. Potencial químico de un sistema pluricomponente.
7.2. Integración de la ecuación fundamental.
7.3. Propiedades molares parciales.
  7.3.1. Propiedades molares parciales y función de Gibbs.
7.4. Expresión explícita del potencial químico.
  7.4.1. Potencial químico en una mezcla de gases ideales.
7.5. Funciones termodinámicas de mezcla.
7.6. Mezclas de gases reales.
  7.6.1. Actividad de un gas en una mezcla
Apéndice 7A. Un ejemplo de cómo determinar el volumen molar parcial.

OBJETIVOS

General

Introducir la masa como variable termodinámica y proceder al estudio de los sistemas constituidos por diferentes especies químicas.

Específicos

1. Introducir el potencial químico.
2. Deducir la relación de Gibbs-Duhem.
3. Definir el concepto de propiedad molar parcial.
4. Estudiar una mezcla de gases ideales.
5. Introducir las funciones de mezcla.
6. Estudiar una mezcla de gases reales.
7. Establecer el estado de referencia de un gas en una mezcla.
8. Definir la función actividad para una mezcla de gases.

PALABRAS CLAVE

Magnitudes extensivas	Relación de Gibbs-Duhem
Propiedad molar	Propiedad molar parcial
Potencial químico	Mezcla de gases ideales
Sistema pluricomponente	Función de mezcla
Número de componentes	Mezcla de gases reales
Función homogénea	Actividad de un componente
Teorema de Euler	

IDEAS BÁSICAS

Las definiciones de magnitud *extensiva* e *intensiva* introducidas en el Capítulo 1 permiten afirmar que una variable de estado extensiva es aquella que depende de la masa del sistema y, por otra parte, que ésta puede considerarse con toda propiedad una variable de estado termodinámica. Sin embargo, en el formalismo desarrollado a lo largo de las páginas anteriores no se hace mención a la masa como variable de estado; aunque tal omisión puede justificarse si se consideran sistemas cuya masa permanece constante, difícilmente puede aceptarse en el caso de los sistemas químicos, que experimentan variaciones tanto de su masa como de su composición.

7.1. La masa como variable termodinámica

Para introducir la masa en las ecuaciones de la Termodinámica puede comenzarse por considerar un sistema simple constituido por n moles de una única sustancia y fijar la atención en cierta propiedad extensiva genérica Y, de tal modo que la correspondiente *propiedad molar* viene dada por $y = Y/n$[1] y al calcular la diferencial de este cociente se obtiene la relación

[1] Como criterio general el valor de la propiedad extensiva referida a n moles se indica con letra mayúscula, en tanto que las minúsculas se reservan para los valores molares. Nótese que por razones históricas, para la temperatura y la presión se mantienen las letras mayúsculas T y P.

$$\mathrm{d}y = \frac{1}{n}(\mathrm{d}Y - y\mathrm{d}n) \qquad (Y = U, S, V, \ldots) \tag{7.1}$$

La ecuación fundamental [ver (5.1)] de un sistema cerrado en términos de magnitudes molares viene dada por

$$\mathrm{d}u = T\mathrm{d}s - P\mathrm{d}v \tag{7.2}$$

y al hacer uso de (7.1) conduce a la nueva expresión

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V + (u - Ts + Pv)\mathrm{d}n \tag{7.3a}$$

que puede escribirse en la forma

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}n \tag{7.3b}$$

donde se introduce la nueva variable de estado termodinámica μ a la que se da el nombre de *potencial químico*

$$\mu = u - Ts + Pv = g \tag{7.4}$$

La última de las igualdades se deduce de (5.6) y pone de manifiesto que *el potencial químico de una sustancia pura coincide con la función de Gibbs molar*; es decir $\mu = g$.

Volviendo de nuevo a la ecuación (7.3b), su comparación con (5.3) podría hacer pensar que el proceso de modificar la masa del sistema viene acompañado de un «trabajo químico»

$$đW_{\mathrm{quim}} = \mu\mathrm{d}n \tag{7.5}$$

donde μ haría el papel de fuerza generalizada y cuyo desplazamiento asociado sería la composición (expresada por el número de moles).

Aunque en alguna referencia clásica [Lewis y Randall (1961) pág. 513] se hace mención a (7.5) como «material content», el término «trabajo químico» ha sido poco usado en la bibliografía, aunque sí aparece en referencias recientes [Alberty (2001)]. De todos modos, la identificación de (7.5) con un trabajo en sentido estricto puede ser motivar objeciones, ya que la masa del sistema varía como consecuencia de un transporte, lo cual puede no encajar con la explicación que hace la Termodinámica (la más moderna de las ciencias clásicas) al definir la modificación de la energía interna en términos del trabajo bien definido por la Mecánica y del calor.

Al escribir la expresión diferencial (7.3b) se pone de manifiesto la existencia de la relación funcional $U = U(S,V,n)$, que «legitima la admisión» de la composición como variable de estado. Asimismo, de (7.3b) se deduce

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{S,V} \tag{7.6}$$

7.1.1. Potencial químico de un sistema pluricomponente

Como acaba de verse, la introducción del potencial químico en el caso de una sustancia pura no supone una complicación excesiva; sin embargo, en el caso de mezclas conviene precisar una serie de aspectos antes de formular hipótesis adicionales. En primer, lugar se introducen las definiciones siguientes:

Sistema pluricomponente. Es el constituido por más de una especie química.

Número de componentes. Es el número mínimo de especies químicas independientes que se precisan para definir el estado del sistema.

Determinar cuál es el número de componentes C de un sistema no es una cuestión trivial y, antes de dar una respuesta, hay que tener presente que para una mezcla en la que hay presentes N especies químicas, no todas son necesariamente independientes, ya que la existencia de R condiciones restrictivas (ecuaciones estequiométricas, neutralidad eléctrica, etc.) hacen que el número de componentes venga dado por $C = N - R$. Un estudio detallado de cómo determinar el número de especies químicas independientes puede encontrarse en Criado-Sancho y Casas-Vázquez (2004), pág. 201.

Por otra parte, en el tratamiento de los sistemas pluricomponentes conviene precisar la notación de la forma más precisa posible y, en tal sentido, se van a considerar las siguientes variables

Notación empleada para sistemas multicomponentes

Y	valor de la propiedad para un sistema de composición $n_1,\ldots, n_C$.
y	valor de la propiedad para 1 mol de mezcla.

Y_i^* valor de la propiedad para n_i moles del componente i puro.

y_i^* valor de la propiedad para 1 mol del componente i puro.

El superíndice * hace referencia a las magnitudes de la sustancia pura.

En la bibliografía [Kirkwood y Oppenheim (1961), pág. 52], [Rock (1989), pág. 261], [Wood y Battino (1990), pág. 51] se introduce como hipótesis que la energía interna satisface la dependencia funcional $U = U(S,V,n_1,\ldots,n_C)$, de tal modo que el número de grados de libertad de un sistema pluricomponente viene dado por $L = C + 2$ y, además se verifica la relación diferencial

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V + \sum_{i=1}^{C} \mu_i \mathrm{d}n_i \tag{7.7}$$

donde las variables

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_k} \qquad (i = 1,\ldots,C) \tag{7.8}$$

son los *potenciales químicos* de los componentes respectivos.

Comparando de nuevo con (5.3), se comprueba que

$$đW_{\text{quim}} = \sum_{i=1}^{C} \mu_i \mathrm{d}n_i \tag{7.9}$$

de tal modo que, al menos desde un punto de vista formal, a los potenciales químicos cabe atribuirles el carácter de fuerza generalizada vinculada a los cambios de composición que experimente el sistema.

7.2. Integración de la ecuación fundamental

La ecuación fundamental de un sistema pluricomponente [ver (7.7)] permite comprobar que tanto U, como las variables independientes de las

cuales depende son magnitudes extensivas; en consecuencia, al aumentar λ veces la masa del sistema se verifica

$$U(\lambda S,\lambda V,\lambda n_1,\ldots,\lambda n_C) = \lambda U(S,V,n_1,\ldots,n_C) \tag{7.10}$$

lo que en lenguaje matemático se expresa diciendo que la energía interna se comporta como *función homogénea* de grado uno. Este tipo de funciones satisfacen el siguiente teorema

Teorema de Euler

Dada una función $Y(a_1,\ldots,a_N)$ que satisface la condición

$$Y(\lambda a_1,\ldots,\lambda a_N) = \lambda Y(a_1,\ldots,a_N) \tag{7.11}$$

se verifica la igualdad

$$Y = \sum_{i=1}^{N} a_i \left(\frac{\partial Y}{\partial a_i}\right)_{a_k} \tag{7.12}$$

y, en consecuencia, el teorema de Euler aplicado a (7.10) permite llegar a la siguiente expresión integrada de la energía interna

$$U = S\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n_i} + V\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n_i} + \sum_{i=1}^{C} n_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_k} \tag{7.13}$$

Al hacer uso de (5.11) y (7.8), la expresión anterior se convierte en

$$U = TS - PV + \sum_{i=1}^{C} n_i \mu_i \tag{7.14}$$

que constituye la forma integrada de la ecuación fundamental.

Si se calculan las diferenciales de los dos miembros de (7.14), se obtiene la expresión

$$\mathrm{d}U = \left(T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V + \sum_{i=1}^{C} \mu_i \mathrm{d}n_i\right) + \left(S\mathrm{d}T - V\mathrm{d}P + \sum_{i=1}^{C} n_i \mathrm{d}\mu_i\right) \tag{7.15}$$

de cuya comparación con (7.7) se llega al resultado

$$S\mathrm{d}T - V\mathrm{d}P + \sum_{i=1}^{C} n_i \mathrm{d}\mu_i = 0 \tag{7.16}$$

que constituye la *relación de Gibbs-Duhem*.

7.3. Propiedades molares parciales

La ecuación (7.7) constituye una expresión diferencial en la cual las variables independientes son S, V y el números de moles de cada uno de los C componentes. Sin embargo, nada impide que cualquier magnitud extensiva se exprese como función de un conjunto de variables independientes distinto de las que acaban de mencionarse y, de hecho, a efectos experimentales es mucho más adecuado estudiar cómo varían las propiedades del sistema al modificar su composición en condiciones de presión y temperatura constantes [Kirkwood y Oppenheim (1961), pág. 9], [Wood y Battino (1990), págs.119-134], evitando los inconvenientes relacionados con la entropía que se mencionaron en el Capítulo 5. Por consiguiente, al considerar la dependencia $Y = Y(T,P,n_1,\ldots,n_C)$, la expresión diferencial de la función Y viene dada por

$$\mathrm{d}Y = \left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_{P,n_i} \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial Y}{\partial P}\right)_{T,n_i} \mathrm{d}P + \sum_{i=1}^{C} \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_k} \mathrm{d}n_i \tag{7.17a}$$

y a partir de ella se introduce una nueva función de estado

Propiedad molar parcial

Dada una magnitud extensiva Y, su correspondiente propiedad molar parcial $\bar{Y}_i$, referida al componente i viene dada por

$$\bar{Y}_i = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_k} \tag{7.18}$$

lo que permite escribir (7.17a) en la forma

$$\mathrm{d}Y = \left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_{P,n_i} \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial Y}{\partial P}\right)_{T,n_i} \mathrm{d}P + \sum_{i=1}^{C} \bar{Y}_i \mathrm{d}n_i \qquad (7.17b)$$

De la igualdad (7.18) se deduce de forma inmediata, que una propiedad molar parcial da razón de la tasa de cambio de una propiedad cuando se modifica (a presión y temperatura constantes) el número de moles de una determinada especie química, permaneciendo constante el de los restantes componentes.

Precisamente, la constancia de T y P permite particularizar (7.17b) del modo siguiente

$$(\mathrm{d}Y)_{T,P} = \sum_{i=1}^{C} \bar{Y}_i \mathrm{d}n_i \qquad (7.19)$$

y la aplicación del Teorema de Euler da lugar a la expresión integrada

$$Y = \sum_{i=1}^{C} n_i \bar{Y}_i \qquad (T, P = \text{const}) \qquad (7.20)$$

Por otra parte, al diferenciar los dos miembros de (7.20) manteniendo constantes la presión y la temperatura, resulta la igualdad

$$(\mathrm{d}Y)_{T,P} = \sum_{i=1}^{C} \bar{Y}_i \mathrm{d}n_i + \sum_{i=1}^{C} n_i \mathrm{d}\bar{Y}_i \qquad (7.21)$$

que comparada con (7.19) permite establecer el resultado

$$\sum_{i=1}^{C} n_i d\bar{Y}_i = 0 \qquad (T, P = \text{const}) \qquad (7.22)$$

y constituye una generalización de la relación de Gibbs-Duhem.

Ejercicio 7.1.

Se mezcla un volumen de agua V_1 y un volumen V_2 de etanol y se comprueba experimentalmente que el volumen de la mezcla V es diferente de la suma $V_1 + V_2$.

Exprésese V en términos de los volúmenes molares de las especies químicas puras.

Solución

La mezcla consta de n_1 moles de componente 1 y n_2 de componente 2 y, por tanto, se verifica

$$V_1 = n_1 v_1^*, \qquad V_2 = n_2 v_2^*$$

Ahora bien, experimentalmente se constata que

$$V \neq V_1 + V_2 = n_1 v_1^* + n_2 v_2^*$$

y, por tanto, no es posible expresar el volumen de la mezcla en función de los volúmenes molares de las sustancia puras. Sin embargo, al particularizar para el volumen la ecuación (7.20) se concluye que

$$V = n_i \overline{V}_1 + n_2 \overline{V}_2 \tag{7.23}$$

lo que demuestra que V sí puede expresarse en términos de los volúmenes molares parciales.

7.3.1. Propiedades molares parciales y función de Gibbs

Si se recuerda lo expuesto en el Capítulo 5 acerca de las funciones características, puede resaltarse el hecho de que la función de Gibbs presenta una dependencia natural con respecto a las variables $\{T,P,n_1,\ldots,n_C\}$, tal y como demuestra la ecuación (5.31). Así, al escribir de forma conjunta (5.31) y (7.9), la expresión diferencial de la función de Gibbs viene dada por

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}P + \sum_{i=1}^{C} \mu_i \mathrm{d}n_i \tag{7.24}$$

y pueden establecerse las conclusiones siguientes:

- La comparación entre (7.17b) y (7.24) demuestra que el potencial químico de un componente coincide con la función de Gibbs molar parcial; es decir

$$\mu_i = \bar{G}_i = \bar{H}_i - T\bar{S}_i \tag{7.25}$$

- En condiciones de presión y temperatura constante (7.24) adopta la forma

$$(\mathrm{d}G)_{T,P} = \sum_{i=1}^{C} \mu_i \mathrm{d}n_i \tag{7.26}$$

La aplicación del Teorema de Euler a la función de Gibbs conduce al resultado

$$G = \sum_{i=1}^{C} n_i \mu_i \qquad (T, P = \text{const}) \tag{7.27}$$

De (7.24) se sigue el carácter de fuerza generalizada que posee el potencial químico μ_i. En consecuencia, para un sistema pluricomponente la condición de equilibrio (5.46) se plasma en las igualdades

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} \qquad (i = 1, \ldots, C) \tag{7.28}$$

La ecuación (7.28) tiene una gran importancia, ya que constituye uno de los criterios de equilibrio en aquellos sistemas que pueden experimentar cambios en su composición.

Cristerios de equilibrio de un sistema químico

- La temperatura ha de ser la misma en todas partes del sistema (*equilibrio térmico*).
- La presión ha de ser la misma en cualquier subsistema (*equilibrio mecánico*).
- El potencial químico de un componente dado ha de poseer el mismo valor en todas las regiones del sistema (*equilibrio químico*).

7.4. Expresión explícita del potencial químico

Del mismo modo que se ha considerado la energía interna función de la presión, la temperatura y del número de moles, no existe ninguna objeción para considerar la existencia de la dependencia funcional $\mu_i(T,P,n_1,\ldots,n_C)$; de tal modo que la diferencial del potencial químico viene dada por

$$\mathrm{d}\mu_i = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P,n_j} \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,n_j} \mathrm{d}P + \sum_{j=1}^{C} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j}\right)_{T,P,n_k} \mathrm{d}n_j \tag{7.29}$$

Ahora bien, el hecho de que el potencial químico coincida con la propiedad de Gibbs molar parcial [ver ecuaciones (7.18) y (7.25)] permite escribir las igualdades

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P,n_j} &= \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_k}\right]_{P,n_j} = \left[\frac{\partial}{\partial n_i}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_j}\right]_{T,P,n_k} = \\ &= -\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_k} = -\bar{S}_i\end{aligned} \tag{7.30}$$

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,n_j} &= \left[\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_k}\right]_{P,n_j} = \left[\frac{\partial}{\partial n_i}\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_j}\right]_{T,P,n_k} = \\ &= \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_k} = \bar{V}_i\end{aligned} \tag{7.31}$$

donde las derivadas de la función de Gibbs con respecto a la presión y la temperatura vienen dadas por (5.14). De acuerdo con estos resultados, se concluye que

$$\mathrm{d}\mu_i = -\bar{S}_i \mathrm{d}T + \bar{V}_i \mathrm{d}P + \sum_{j=1}^{C} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j}\right)_{T,P,n_k} \mathrm{d}n_j \tag{7.32a}$$

Ejercicio 7.2

Demuéstrese que la expresión diferencial del potencial químico puede escribirse en la forma

$$\mathrm{d}\mu_i = -\bar{S}_i \mathrm{d}T + \bar{V}_i \mathrm{d}P + \sum_{l=1}^{C-1} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_l} \right)_{T,P,n_k} \mathrm{d}x_l \tag{7.32b}$$

donde x_1 es la fracción molar del componente l.

Solución

Las derivadas que aparecen en (7.32a) satisfacen la relación

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \right)_{T,P,n_k} = \sum_{l=1}^{C-1} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_l} \right)_{T,P,x_k} \left(\frac{\partial x_l}{\partial n_j} \right)_{T,P,n_k} \tag{7.33}$$

en la cual se ha tenido en cuenta que al verificarse la condición $x_1 + \ldots + x_C = 1$, sólo $C - 1$ fracciones molares son independientes. De acuerdo con (7.33), puede escribirse

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^{C} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \right)_{T,P,n_k} \mathrm{d}n_j &= \sum_{j=1}^{C} \sum_{l=1}^{C-1} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_l} \right)_{T,P,x_k} \left(\frac{\partial x_l}{\partial n_j} \right)_{T,P,n_k} \mathrm{d}n_j = \\ = \sum_{l=1}^{C-1} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_l} \right)_{T,P,x_k} \left[\sum_{j=1}^{C} \left(\frac{\partial x_l}{\partial n_j} \right)_{T,P,n_k} \mathrm{d}n_j \right] &= \sum_{l=1}^{C-1} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_l} \right)_{T,P,x_k} \mathrm{d}x_l \end{aligned} \tag{7.34}$$

y queda demostrada la validez de (7.32b).

De forma insistente, se presenta en Termodinámica Química el problema de establecer ecuaciones que permitan relacionar el potencial químico con la composición del sistema. La respuesta al problema no es, ni mucho menos, trivial y la mayor parte de las veces las ecuaciones que aparecen en la bibliografía son el resultado de ajustar datos experimentales. Posiblemente, la expresión más sencilla del potencial químico en función de la composición corresponde a lo que se conoce como *mezcla ideal* y, aunque

su expresión es la misma tanto en el caso de gases como de mezclas líquidas (e incluso sólidas), en este capítulo se restringe el estudio al caso de una mezcla de gases ideales.

7.4.1. Potencial químico en una mezcla de gases ideales

El hecho de que los gases ideales sigan la ecuación de estado (4.4) tiene una consecuencia que, a veces, pasa inadvertida a primera vista:

> *El volumen molar $v = RT/P$ es el mismo para todos los gases ideales, independientemente de cuál sea su naturaleza química.*

De acuerdo con lo que acaba de exponerse, el volumen ocupado por n_i moles de un gas ideal viene dado por $V_i = n_i RT/P$ y a partir de todas estas consideraciones puede introducirse la siguiente definición

Mezcla de gases ideales

Es aquella constituida por C componentes, conteniendo n_i moles del componente genérico i ($i = 1,\ldots, C$), cuyo volumen total viene dado por

$$V = \sum_j n_j v_j^* \tag{7.35}$$

Por consiguiente, al recordar cuál es el volumen molar de cada uno de los gases, (7.35) conduce a la expresión

$$PV = \left(\sum_j n_j \right) RT \tag{7.36}$$

que constituye la ecuación de estado de la mezcla.

Al aplicar la definición de propiedad molar parcial [ver (7.18)] al volumen en (7.36), se comprueba que $\overline{V}_i$ coincide con el volumen molar del gas i en las mismas condiciones de presión y temperatura que la mezcla[2]. Por

[2] A ese mismo resultado se llega al particularizar (7.20) para el volumen y comparar con (7.35).

otra parte, el hecho de que la ecuación de estado del gas ideal tenga en cuenta el número de moles, pero no la naturaleza del componente, hace que las especies químicas presentes en la mezcla sean indistinguibles, de tal modo que cada componente puede vincularse con un *subsistema puro* y tales subsistemas son:

- Indistinguibles en naturaleza.
- Idénticos unos a otros, excepto en el número de moles.
- Autónomos, excepto la restricción de que el conjunto del número de moles de cada uno $\{n_1,\ldots,n_C\}$ garantice la presión total.

En consecuencia, el sistema vinculado al componente i consta de n_i moles con lo cual, considerado como gas puro, su presión viene dada por

$$P_i V = n_i RT \tag{7.37}$$

y al comparar (7.37) con (7.36) se deduce que

$$P_i = x_i P \tag{7.38}$$

siendo x_i la fracción molar del componente y donde P_i se denomina *presión parcial*.

De acuerdo con las ideas que acaban de exponerse, el potencial químico del componente i de una mezcla de gases ideales viene dado por (6.60a) en el caso de que la presión sea P_i; es decir

$$\mu_i(T,P,x_i) = \mu_i^0(T) + RT\ln\left(P_i / P^0\right) \tag{7.39a}$$

donde P^0 es la presión que se asigna al estado de referencia. Por consiguiente, al adoptar para P^0 el valor unidad, el potencial químico se escribe en la forma

$$\mu_i(T,P,x_i) = \mu_i^0(T) + RT\ln P_i \qquad (P^0 = 1) \tag{7.39b}$$

donde el hecho de no escribir unidades para P^0 presupone que la presión del gas se expresa en las mismas unidades que P^0.

Al escribir de forma conjunta (7.38) y (7.39), se llega al resultado

$$\mu_i(T,P,x_i) = \mu_i^*(T,P) + RT\ln x_i \tag{7.40}$$

donde $\mu_i^*(T,P)$ es el potencial químico del componente i puro en las mismas condiciones de presión y temperatura de la mezcla.

La ecuación (7.39b) solo es válida para mezclas ideales gaseosas y de ella se deduce que la actividad de un gas ideal en una mezcla coincide con su presión parcial. Por el contrario, (7.40) también se aplica en mezclas líquidas y sólidas y permite introducir la siguiente definición:

Mezcla ideal

Se dice que una mezcla (ya sea gas, líquido o sólido) es ideal, cuando se verifica (7.40) para todos los componentes.

7.5. Funciones termodinámicas de mezcla

La variación de las magnitudes termodinámicas en un proceso de mezcla viene dada por la diferencia entre el valor de la propiedad en la mezcla y el correspondiente a las especies puras. Así, al considerar una propiedad extensiva genérica Y la correspondiente función de mezcla viene dada por el balance

$$\Delta_{\mathrm{m}} Y = \left(\sum_i^C n_i \bar{Y}_i \right) - \left(\sum_i^C n_i y_i^* \right) \tag{7.41}$$

lo que da lugar a la definición

Función de mezcla

Al considerar un proceso cuyo estado inicial son las sustancias puras y su estado final el sistema pluricomponente, la *función de mezcla* de la magnitud extensiva Y se define como

$$\Delta_{\mathrm{m}} Y = \sum_i^C n_i \left(\bar{Y}_i - y_i^* \right) \tag{7.42a}$$

Asimismo, al considerar 1 mol de mezcla, la expresión anterior se particulariza del modo siguiente:

$$\Delta_{\mathrm{m}} y = \sum_{i=1}^{C} x_i \left(\bar{Y}_i - y_i^* \right) \tag{7.42b}$$

En el caso de la función de Gibbs, resulta inmediato que la correspondiente magnitud de mezcla puede escribirse en términos de los potenciales químicos

$$\Delta_{\mathrm{m}} g = \sum_{i=1}^{C} x_i \left(\mu_i - \mu_i^* \right) \tag{7.43}$$

y esta última expresión constituye el punto de partida para calcular las restantes funciones de mezcla, ya que de (5.14) se siguen las relaciones

$$\Delta_{\mathrm{m}} s = -\left(\frac{\partial \Delta_{\mathrm{m}} g}{\partial T} \right)_{P, x_i} \tag{7.44}$$

$$\Delta_{\mathrm{m}} v = \left(\frac{\partial \Delta_{\mathrm{m}} g}{\partial P} \right)_{T, x_i} \tag{7.45}$$

en tanto que (5.20b) permite calcular la entalpía de mezcla

$$\Delta_{\mathrm{m}} h = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta_{\mathrm{m}} g}{T} \right) \right]_{P, x_i} \tag{7.46}$$

Ejercicio 7.3

Deducir las expresiones explícitas de las funciones Δ_m de una mezcla ideal.

Solución

La expresión conjunta de las relaciones (7.40) y (7.43) permite escribir

$$\Delta_{\mathrm{m}} g = RT \sum_{i=1}^{C} x_i \ln x_i \tag{7.47}$$

y la aplicación de (7.44) y (7.45) conduce a los resultados

$$\Delta_{\mathrm{m}} s = -R \sum_{i=1}^{C} x_i \ln x_i \tag{7.48}$$

$$\Delta_{\mathrm{m}} v = 0 \tag{7.49}$$

Análogamente, la expresión conjunta de (7.40) y (7.46) pone de manifiesto que también es nula la entalpía de mezcla

$$\Delta_{\mathrm{m}} h = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(R \sum_{i=1}^{C} x_i \ln x_i \right) \right]_{P, x_i} = 0 \tag{7.50}$$

En algunos textos se propone definir como ideales aquellas mezclas que verifiquen de forma simultánea las igualdades $\Delta_{\mathrm{m}} v = 0$ y $\Delta_{\mathrm{m}} h = 0$; sin embargo, ha de tenerse en cuenta que ese criterio no es equivalente a la definición basada en (7.40), ya que la anulación de la entalpía y el volumen de mezcla también se verifican para otras expresiones del potencial químico más generales que (7.40) [Criado-Sancho y Casas-Vázquez (2004) pág. 212].

7.6. Mezclas de gases reales

Ya se mencionó en el Capítulo 6 que uno de los mayores inconvenientes que se presenta en el tratamiento termodinámico de gases es la inexistencia de un origen natural en el que fijar el cero de las variables de estado. Por consiguiente, se recurre a establecer por convenio un estado de referencia.

Estado de referencia de un gas en una mezcla

Para cualquier componente i de una mezcla de gases se adopta como *estado de referencia* el correspondiente al sistema que satisfaga las condiciones siguientes:

- Gas i puro.
- Comportamiento ideal.
- Temperatura igual a la de la mezcla.
- Su presión viene dada por P^0 (se adopta el valor P^0 = 1 atm).

El origen con respecto al que medir los valores de la propiedad Y_i del componente i de una mezcla gaseosa se fija en Y_i^0, correspondiente al valor de la propiedad en el estado de referencia[3] que, de acuerdo con el modo en que se ha definido éste, implica que Y_i^0 es sólo función de la temperatura.

Ahora bien, para relacionar Y_i e Y_i^0 ha de tenerse presente que Y_i son valores reales de una magnitud física, en tanto que el estado de referencia no sólo corresponde a un gas ideal (tal como ocurría en el gas puro), sino que la determinación de $Y_i - Y_i^0$ supone comparar la propiedad de una mezcla con la homóloga de un sistema puro. El método que se emplea para calcular $Y_i - Y_i^0$ es una generalización del seguido en el caso de gases puros y se basa en la conclusión experimental de que todos los gases tienden a comportamiento ideal en el límite $P \to 0$; por consiguiente, tal y como se muestra en la Figura 7.1, el valor de Y_i en dicho límite viene dado por $\hat{Y}_i$ que coincide con el correspondiente a una mezcla ideal. Así, al considerar el ciclo mostrado en la figura, es posible establecer el balance

$$\left(Y_i - Y_i^0\right) + \left(\hat{Y}_i - Y_i\right) + \left(\hat{Y}_i^* - \hat{Y}_i'\right) + \left(Y_i^0 - \hat{Y}_i^*\right) = 0 \qquad (7.51)$$

que se puede formular del modo siguiente

$$Y_i - Y_i^0 = \int_0^P \left(\frac{\partial Y_i}{\partial P}\right)_{\text{real}} \mathrm{d}P - \int_{x_i}^1 \left(\frac{\partial Y_i}{\partial x_i}\right)_{\text{ideal}} \mathrm{d}x_i - \int_0^{P^0} \left(\frac{\partial Y_i^*}{\partial P}\right)_{\text{ideal}} \mathrm{d}P \qquad (7.52)$$

[3] Como criterio general, se utiliza el superíndice 0 al hacer referencia a cualquier magnitud en el estado de referencia.

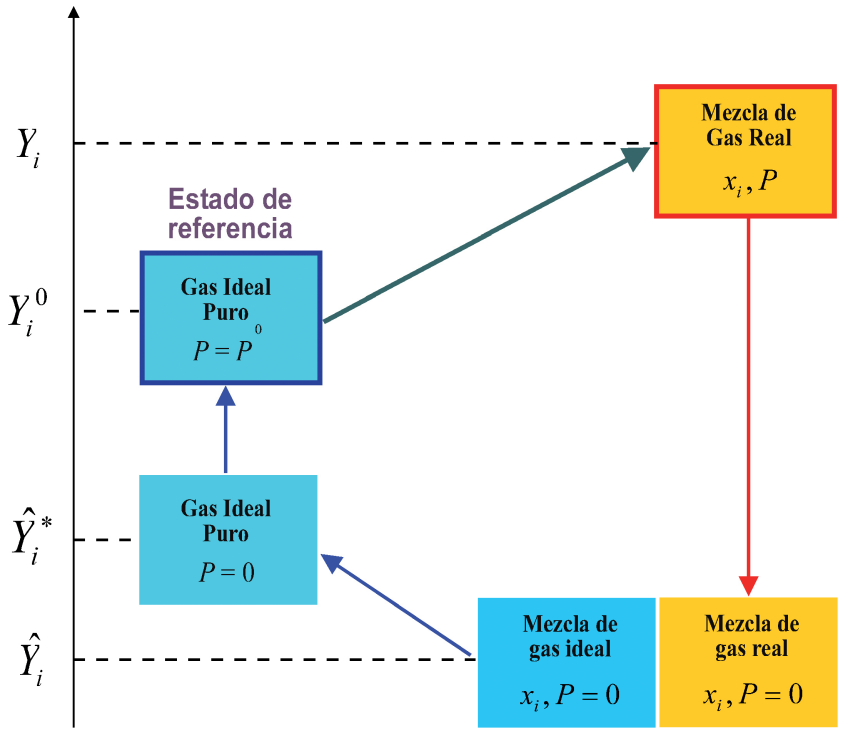

Figura 7.1. Diagrama que indica cómo pueden referirse las propiedades de un gas real en una mezcla a sus homólogas del gas ideal.

Al aplicar la aditividad de límites de integración en la tercera de las integrales del miembro de la derecha de (7.52), se obtiene la relación

$$\int_0^{P^0}\left(\frac{\partial Y_i^*}{\partial P}\right)_{\text{ideal}} \mathrm{d}P = \int_0^{P}\left(\frac{\partial Y_i^*}{\partial P}\right)_{\text{ideal}} \mathrm{d}P + \int_P^{P^0}\left(\frac{\partial Y_i^*}{\partial P}\right)_{\text{ideal}} \mathrm{d}P \qquad (7.53)$$

que sustituida en (7.52) permite llegar al resultado

$$\begin{aligned} Y_i - Y_i^0 = {} & \int_0^P \left[\left(\frac{\partial Y_i}{\partial P}\right)_{\text{real}} - \left(\frac{\partial Y_i^*}{\partial P}\right)_{\text{ideal}}\right] \mathrm{d}P + \\ & + \int_{P^0}^{P}\left(\frac{\partial Y_i^*}{\partial P}\right)_{\text{ideal}} \mathrm{d}P + \int_1^{x_i}\left(\frac{\partial Y_i}{\partial x_i}\right)_{\text{ideal}} \mathrm{d}x_i \end{aligned} \qquad (7.54)$$

7.6.1. Actividad de un gas en una mezcla

De acuerdo con el estado de referencia adoptado, resulta inmediato que en esa situación el potencial químico de un gas viene dado por

$$\mu_i^0(T) \equiv \mu_{i,\text{ideal}}^0\,(P^0,T) \tag{7.55}$$

de tal modo que es función de la temperatura, únicamente.

Por otra parte, la estructura funcional de la ecuación (7.39b) puede conservarse para cualquier componente de una mezcla, *sea o no gaseosa*, introduciendo la *función actividad*, de acuerdo con la definición siguiente:

Actividad de un componente en una mezcla

La actividad a_i del componente i en una mezcla es la función de estado definida de acuerdo con la siguiente igualdad

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT\ln a_i \tag{7.56}$$

en la cual se pone de manifiesto que la actividad en el estado de referencia posee valor unidad.

Con relación a esta última definición, conviene volver a incidir en que la validez de la ecuación (7.56) no se limita a mezclas gaseosas, sino que es válida para cualquier sistema pluricomponente; por supuesto, el estado de referencia no será el mismo en todos los sistemas, pero la característica común en todos los casos es la dependencia exclusiva de la temperatura.

La ecuación (7.56) introduce a_i de un modo meramente formal, que requiere de información adicional para determinar los valores de a_i. Para llevar a cabo la tarea, se recurre a la expresión (7.54), considerando la función de Gibbs en lugar de la magnitud genérica Y; así, al tener en cuenta las relaciones (7.25), (7.31) y (7.40) se llega a la expresión

$$\mu_i - \mu_i^0 = \int_0^P \left[\bar{V}_i - \frac{RT}{P}\right] \mathrm{d}P + \int_{P^0}^P \frac{RT}{P}\,\mathrm{d}P + \int_1^{x_i} \frac{RT}{x_i}\,\mathrm{d}x_i \tag{7.57}$$

que se convierte en

$$\mu_i - \mu_i^0 = \int_0^P \left[\bar{V}_i - \frac{RT}{P} \right] \mathrm{d}P + RT \ln \frac{P}{P^0} + RT \ln x_i \tag{7.58}$$

y, de acuerdo con (7.56), puede expresarse por

$$\ln \frac{a_i}{x_i} = \ln \frac{P}{P^0} + \int_0^P \left[\frac{\bar{V}_i}{RT} - \frac{1}{P} \right] \mathrm{d}P \tag{7.59a}$$

$$\ln \frac{a_i}{x_i P} = \int_0^P \left[\frac{\bar{V}_i}{RT} - \frac{1}{P} \right] \mathrm{d}P \qquad (P^0 = 1) \tag{7.59b}$$

lo que pone de manifiesto que la actividad de un componente puede calcularse a partir de la ecuación de estado del sistema.

En el caso de que los volúmenes molares parciales no sean muy diferentes de los volúmenes molares de los gases puros (es decir: $\bar{V}_i \cong v_i^*$), la integral que aparece en (7.59b) coincide con la de (6.76b) y, en consecuencia, puede escribirse

$$a_i \cong x_i a_i^*(P,T) \tag{7.60}$$

en la que $a_i^*(P,T)$ es la actividad del componente i puro en las mismas condiciones de presión y temperatura que la mezcla. La expresión (7.60) se conoce como *aproximación de Lewis–Randall*,

APÉNDICE 7A

Un ejemplo de cómo determinar el volumen molar parcial

Una exposición detallada de la determinación de las propiedades molares parciales de un sistema no parece conveniente en el contexto de este curso. El lector interesado puede consultar el tratamiento general que se ofrece en Criado-Sancho y Casas-Vázquez (2004), págs. 212-217, así como los numerosos ejercicios resueltos en Criado-Sancho (2001).

Con el fin de ofrecer una visión sucinta de cómo abordar el problema, se considera como caso particular una mezcla binaria (en la que el número de moles de los respectivos componentes son n_1 y n_2) para la cual el volu-

men molar $v = V/(n_1 + n_2)$ viene dado por la función $v = \zeta(c)$, siendo c la concentración $c = n_2/V$.

De acuerdo con lo anterior, el volumen del sistema viene dado por

$$V = (n_1 + n_2)\zeta(c) \tag{7A.1}$$

y el volumen molar parcial del componente i se obtiene a partir de (7.18)

$$\bar{V}_i = \frac{\partial}{\partial n_i}\Big[(n_1 + n_2)\zeta(c)\Big] = \zeta(c) + (n_1 + n_2)\frac{\mathrm{d}\zeta}{\mathrm{d}c}\frac{\partial c}{\partial n_i} \tag{7A.2}$$

Por su parte, la derivada $\partial c/\partial n_1$ viene dada por

$$\frac{\partial c}{\partial n_i} = \begin{cases} -\dfrac{c}{V}\bar{V}_1 & (i = 1) \\ \dfrac{1}{V}(1 - c\bar{V}_2) & (i = 2) \end{cases} \tag{7A.3}$$

lo cual da lugar a los resultados siguientes:

***Componente* 1**

$$\bar{V}_1 = \zeta(c) - \frac{(n_1 + n_2)}{V}c\frac{\mathrm{d}\zeta}{\mathrm{d}c}\bar{V}_1 = \zeta(c) - \frac{c}{\zeta(c)}\frac{\mathrm{d}\zeta}{\mathrm{d}c}\bar{V}_1 \tag{7A.4}$$

de donde se sigue que

$$\bar{V}_1 = \zeta^2(c)\left[\zeta(c) + c\frac{\mathrm{d}\zeta}{\mathrm{d}c}\right]^{-1} \tag{7A.5}$$

***Componente* 2**

$$\bar{V}_2 = \zeta(c) + \frac{(n_1 + n_2)}{V}(1 - c\bar{V}_2)\frac{\mathrm{d}\zeta}{\mathrm{d}c} = \zeta(c) + \frac{(1 - c\bar{V}_2)}{\zeta(c)}\frac{\mathrm{d}\zeta}{\mathrm{d}c} \tag{7A.6}$$

que conduce al resultado

$$\bar{V}_2 = \left[\zeta^2(c) + \frac{\mathrm{d}\zeta}{\mathrm{d}c}\right]\left[\zeta(c) + c\frac{\mathrm{d}\zeta}{\mathrm{d}c}\right]^{-1} \tag{7A.7}$$

EJERCICIOS DE AUTOEVALUACIÓN

Ejercicio A7.1

Si se escribe de forma conjunta la expresión integrada de la ecuación fundamental (7.14) y la definición de la función de Gibbs, se concluye que:

a) El potencial químico de un componente de una mezcla coincide con la propiedad de Gibbs molar parcial.
b) El potencial químico de todos los componentes tiene el mismo valor en equilibrio.
c) El volumen molar parcial de cada componente tiene el carácter de fuerza generalizada.
d) Todos los potenciales químicos de los diferentes componentes son independientes.

Ejercicio A7.2

La condición de equilibrio químico es que:

a) El potencial químico de todos y cada uno de los componentes posea el mismo valor.
b) El potencial químico de un componente dado posea el mismo valor en todas las regiones del sistema.
c) El potencial químico de todos los componentes posea valor constante.
d) Todos los potenciales químicos alcancen valor máximo.

Ejercicio A7.3

Si se considera una mezcla binaria, las expresiones de los potenciales químicos de los respectivos componentes:

a) No tienen ninguna relación entre sí.
b) Si se conoce la correspondiente a un componente, se puede determinar la del otro, pero sólo si la mezcla es ideal.

c) La expresión de los potenciales químicos sólo puede ser función de la temperatura y la presión.
d) Para cualquier sistema, si se conoce la correspondiente a un componente, se puede determinar la del otro.

Ejercicio A7.4

El proceso de mezcla de C especies puras para dar lugar a un sistema pluricomponente viene acompañado de una variación $\Delta_m Y$ de la magnitud extensiva Y. Con respecto a la correspondiente magnitud de mezcla molar parcial del componente i, definida en la forma habitual

$$\Delta\overline{Y}_i = \left(\frac{\partial \Delta_m Y}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_k}$$

puede afirmarse:

a) No tiene sentido, ya que $\Delta_m Y$ no es una propiedad del sistema sino del proceso.
b) Coincide con la magnitud molar parcial $\overline{Y}_i$.
c) Coincide con la magnitud $\overline{Y}_i - y_i^*$.
d) Coincide con la magnitud molar del componente i puro.

Ejercicio A7.5

Si se considera un sistema pluricomponente para el cual se anula $\Delta_m v$, ello implica que, para cada componente i, la magnitud $\mu_i - \mu_i^*$ satisface:

a) $\mu_i - \mu_i^* = RT \ln x_i$
b) Es independiente de la temperatura.
c) Es independiente de la presión.
d) Es necesariamente nula.

Ejercicio A7.6

Sea una mezcla a la que se impone la condición de que la entalpía molar parcial de un componente en la mezcla coincide con la entalpía molar del componente puro para las mismas condiciones de presión y temperatura.

a) Establézcase la expresión del potencial químico de cada componente.
b) ¿Cuál sería la expresión del potencial químico, si además de la condición mencionara en el enunciado, fuera nulo el volumen de mezcla?

Ejercicio A7.7

Demuéstrese que si el potencial químico de uno de los componentes de una mezcla de gases obedece la ecuación (7.40), necesariamente ha de satisfacerla el potencial químico del otro componente.

Ejercicio A7.8

La densidad de una mezcla binaria viene dada por la ecuación empírica $\rho = \rho(x_2)$, donde x_2 es la fracción molar del componente 2. Dedúzcase la expresión del volumen molar parcial del componente 1 en términos de la fracción molar.

Capítulo 8

Sistema heterogéneo. Equilibrio de fases

8.1. Cambios de fase de una sustancia pura.
  8.1.1. Dependencia de la magnitud de cambio de estado con la temperatura.
8.2. ¿Cómo es la curva de equilibrio de fases? Ecuación de Clapeyron.
  8.2.1. Ecuación de Clapeyron para un equilibrio gas-fase condensada.
  8.2.2. Ecuación de Clapeyron para un equilibrio entre fases sólidas.
8.3. Diagrama de fases de una sustancia pura.
8.4. Sistema heterogéneo pluricomponente.

OBJETIVOS

General

Estudiar los cambios de fase en sustancias puras y establecer las relaciones básicas aplicables en un sistema heterogéneo pluricomponente.

Específicos

1. Introducir el concepto de fase.
2. Explicitar las condiciones que se satisfacen durante un cambio de estado.
3. Definir qué se entiende por magnitud de cambio de estado.
4. Establecer cómo varía una magnitud de cambio de estado al variar la temperatura.
5. Deducir la ecuación de Clapeyron.
6. Integrar la ecuación de Clapeyron para un equilibrio gas-fase condensada.
7. Integrar la ecuación de Clapeyron para un equilibrio entre fases sólidas.
8. Estudiar diagramas de fases de sustancias comunes.
9. Deducir la *regla de las fases*.

PALABRAS CLAVE

Sistema homogéneo	Fusión
Sistema heterogéneo	Ebullición
Fase	Sublimación
Transición de fase	Punto crítico
Magnitud de cambio de estado	Punto triple
Ecuación de Clapeyron	Regla de las fases
Diagrama de fases	Azeotropo

IDEAS BÁSICAS

La congelación del agua, la evaporación de un líquido o la fusión de un metal son fenómenos bien conocidos, que consisten en la transición de una sustancia en una determinada fase[1] (sólido, líquido o gas) a otra diferente. Asimismo, tales transformaciones dan lugar a que se alcance el equilibrio entre dos fases de una misma sustancia (por ejemplo agua líquida y hielo), de tal modo que el sistema deja de ser *homogéneo* y aparecen subsistemas bien diferenciados a los que se denomina *fases*.

8.1. Cambios de fase de una sustancia pura

Al considerar un *sistema heterogéneo*, puede introducirse la definición siguiente:

Fase

Se denomina ***fase*** a cada una de las partes homogéneas de un sistema, separada del resto por una superficie en la que tiene lugar una discontinuidad en el valor de alguna propiedad (densidad, índice de refracción, etc.).

[1] En algunos textos se utiliza el término «estado de agregación» para referirse a las fases.

De acuerdo con la definición anterior, un *sistema heterogéneo* es aquel que consta de, al menos, dos fases y las transformaciones que experimenta el sistema se denominan *transiciones de fase*.

Por otra parte, resulta inmediato constatar que las transiciones de fase tienen lugar en condiciones de presión y temperatura bien definidas. Así la temperatura de ebullición del agua es diferente a nivel del mar (presión alta) y en la cima de una montaña (presión baja). Por supuesto, a esta observación, pueden añadirse las conclusiones que se extraerían de realizar experimentos en los cuales se fija la presión del sistema y se modifica su temperatura para establecer a qué valor de T tiene lugar el cambio de estado. El resultado al que se llega es que la transición de fase solamente tiene lugar para ciertos valores de las parejas (T, P).

Así, de lo expuesto anteriormente se siguen las conclusiones siguientes:

- Una transición de fase es un proceso termodinámico $\alpha \rightarrow \beta$, donde α corresponde a la fase inicial y β a la fase final.
- Para una sustancia pura existe una relación funcional[2] $\sigma(T,P) = 0$ entre la presión y la temperatura para las que tiene lugar la transición.
- Al considerar una función de estado genérica y, la dependencia de su valor molar en cada una de las fases viene dado por las respectivas ecuaciones

$$y^{(\alpha)} = y^{(\alpha)}(T,P) \qquad y^{(\beta)} = y^{(\beta)}(Y,P) \tag{8.1}$$

Si se consideran dos fases α y β de una sustancia pura, el lugar geométrico de las parejas de valores presión-temperatura para los que se produce el cambio de estado constituye la *curva de coexistencia* (o curva de equilibrio) de las dos fases consideradas. En la Figura 8.1 se indica por σ la curva de equilibrio, que divide el plano P-T en dos regiones que corresponden a los subsistemas homogéneos α y β, respectivamente.

Las variables de estado (entalpía, entropía, volumen, etc.) de cada una de las regiones de homogeneidad pueden expresarse como función de la presión y la temperatura de acuerdo con las ecuaciones (8.1). Sin embargo,

[2] Se acepta que también existen las relaciones funcionales $P = P(T)$ y $T = T(P)$.

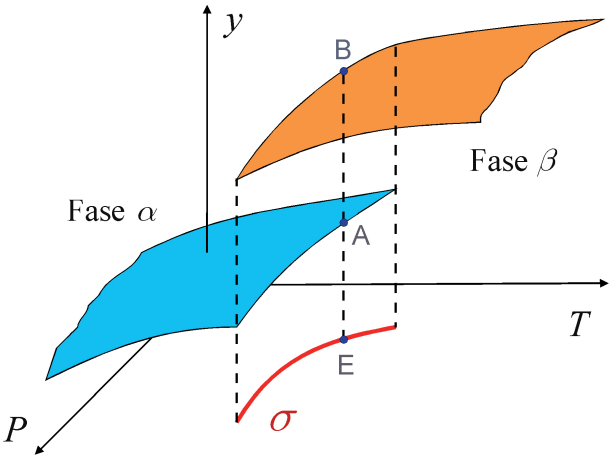

Figura 8.1. Discontinuidad que experimenta el valor de la propiedad termodinámica y durante un cambio de fase. La curva de coexistencia de fases σ corresponde al lugar geométrico de los puntos del diagrama T-P para los cuales las fases α y β se encuentran en equilibrio.

al considerar cualquier pareja P-T contenida en la curva σ (caso del punto E de la Figura 8.1) se darían las circunstancias siguientes:

1. La presión y la temperatura no son variables independientes, ya que existe la relación funcional $\sigma(T,P) = 0$. En el caso de adoptar como independiente la temperatura, la presión viene dada por una función $P = P(T)$.

2. El punto E de la Figura 8.1 está asociado con dos valores de y (correspondientes a los puntos A y B).

Al cruzar la línea de equilibrio de fases, puede producirse una discontinuidad en los valores de ciertas propiedades del sistema; tal es el caso del volumen molar (es bien conocido que las densidades del agua y del hielo son diferentes) o de la entalpía (existencia de «calores» de fusión, vaporización, etc.). Al considerar una magnitud genérica y, su discontinuidad en la transición de fase corresponde a la longitud del segmento AB de la Figura 8.1 y se expresa por la diferencia

$$\Delta y = y^{(\beta)}\left[T, P(T)\right] - y^{(\alpha)}\left[T, P(T)\right] \tag{8.2}$$

asociada al proceso $\alpha \rightarrow \beta$.

Por el contrario, la función de Gibbs no experimenta discontinuidad durante el cambio de fase, lo cual es una consecuencia de la condición de equilibrio enunciada en el Apartado 7.3.1 [ver (7.28)] que establece que para cada componente su potencial químico ha de poseer el mismo valor en cualquier parte del sistema; por consiguiente, dos fases de una sustancia pura están en equilibrio sólo si se verifica la igualdad[3]

$$g^{(\alpha)}\left[T,P(T)\right]=g^{(\beta)}\left[T,P(T)\right] \tag{8.3}$$

situación que corresponde a lo que se muestra en la Figura 8.2.

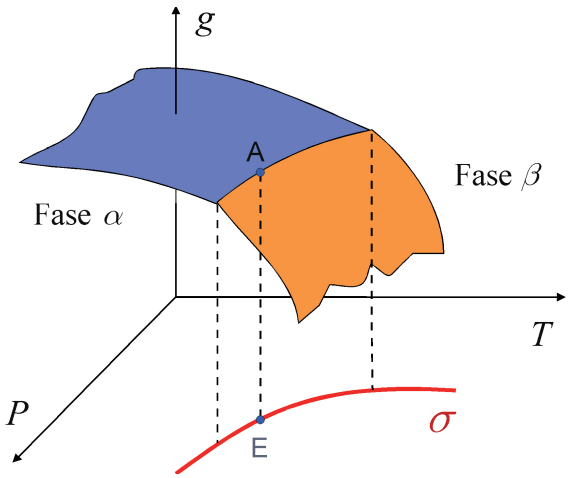

Figura 8.2. Para la función de Gibbs no se produce discontinuidad durante el cambio de fase.

Si se fija la temperatura del sistema y se modifica su presión hasta que tenga lugar el cambio de fase, el comportamiento de la función de Gibbs es el mostrado en la Figura 8.3. En ella se tiene en cuenta lo expuesto en el Apartado 5.2.1 acerca de que para unas condiciones de presión y temperatura dadas el equilibrio corresponde al valor mínimo de g (es decir, a las líneas de trazo continuo mostradas en la figura); así, a la izquierda del punto E la fase más estable es la α, en tanto que a su derecha lo es la β. Por consiguiente, E corresponde a la transición de fase y en él se verifica

[3] Recuérdese que el potencial químico de una sustancia pura coincide con la función de Gibbs molar [ver ecuación (7.4)].

$\Delta g(T,P) = 0$ de acuerdo con (8.3). Sin embargo, para una presión diferente de la del punto E, por ejemplo la P^0 utilizada para establecer el estado de referencia $g^0(T)$ en la definición de la actividad [ver (7.56)], se verifica

$$\Delta g(T,P^0) \equiv \Delta g^0(T) \neq 0 \tag{8.4}$$

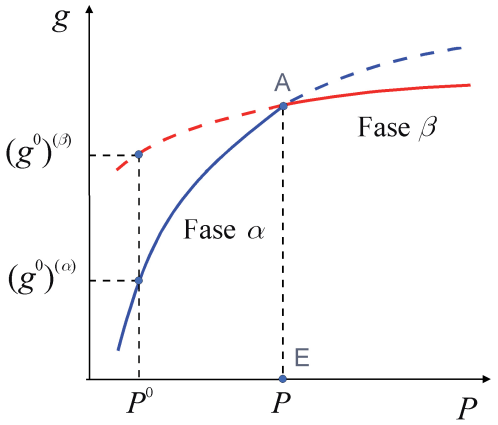

Figura 8.3. En esta figura se representa el corte de las superficies mostradas en la Figura 8.2 con el plano T = const. A la temperatura considerada, la función de Gibbs de referencia de cada una de las fases viene dada por los respectivos valores a la presión P^0.

Ejercicio 8.1

Demuéstrese que para una transición de fase los cambios de entalpía y de entropía se relacionan del modo siguiente

$$\Delta s = \frac{\Delta h}{T} \tag{8.5}$$

Solución

Haciendo uso de la definición de función de Gibbs, la condición de equilibrio (8.3) puede escribirse

$$h^{(\alpha)} - Ts^{(\alpha)} = h^{(\beta)} - Ts^{(\beta)} \tag{8.6}$$

que, una vez reordenada, conduce de forma inmediata a (8.5) donde los símbolos corresponden a lo definido en (8.2).

8.1.1. Variación de Δy con la temperatura

La ecuación (8.2) pone de manifiesto que Δ*y* sólo depende de la temperatura. Para dar razón de cómo varía Δ*y* al modificar *T*, ha de tenerse en cuenta que en (8.2) se consideran dos tipos de dependencia con *T*: una explícita y otra como «función de función» a través de *P*(*T*); por consiguiente, se está ante la situación considerada en el Apéndice 2A, de tal forma que al derivar con respecto a la temperatura en los dos miembros de (8.2), se obtiene la relación

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\Delta y = \left(\frac{\partial y^{(\beta)}}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial y^{(\beta)}}{\partial P}\right)_T \frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T} - \left[\left(\frac{\partial y^{(\alpha)}}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial y^{(\alpha)}}{\partial P}\right)_T \frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T}\right] \tag{8.7}$$

que puede escribirse en la forma

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\Delta y = \Delta\left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_P + \left[\Delta\left(\frac{\partial y}{\partial P}\right)_T\right]\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T} \tag{8.8}$$

donde el símbolo Δ tiene el significado que se le da en (8.2)

Ejercicio 8.2

Particularícese la ecuación (8.8) para el volumen y la entalpía de la transición de fase.

Solución

Basta efectuar la identificación $y \equiv v$ en (8.8), para poder escribir

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\Delta v = \Delta\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P + \left[\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T\right]\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T} \tag{8.9a}$$

Que, teniendo en cuenta las definiciones de los coeficientes de dilatación y compresibilidad [ecuaciones (2.38) y (2.40)], se convierte en

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\Delta v = \Delta(v\alpha) - \Delta(v\kappa)\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T} \tag{8.9b}$$

Por lo que respecta a la entalpía, se procede de forma análoga, pero haciendo uso de las ecuaciones (2.37) y (4.8), lo cual permite llegar al resultado

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\Delta h = \Delta c_P + \left[\Delta v - T\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P\right]\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T} \tag{8.10}$$

que pone de manifiesto que, en contra de lo que podría pensarse a primera vista, la derivada $\mathrm{d}\Delta h/\mathrm{d}T$ no coincide con la variación que experimenta la capacidad calorífica durante la transición de fase.

8.2. ¿Cómo es la curva de equilibrio de fases? Ecuación de Clapeyron

En todo lo anterior se ha considerado la existencia de la dependencia funcional $P = P(T)$ (plasmada en la curva σ de las figuras 8.1 y 8.2), que define el lugar geométrico de los puntos de un diagrama T-P para los que las fases α y β de una misma sustancia se encuentran en equilibrio. Para establecer la dependencia funcional $P = P(T)$, se procede del modo siguiente:

- Se utiliza la expresión (8.8) para el caso de la función de Gibbs g.

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\Delta g = -\Delta s + \Delta v\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T} = 0 \tag{8.11}$$

- Se tiene en cuenta que $\Delta g = 0$, tal y como establece (8.3) con lo cual se llega al resultado

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta s}{\Delta v} \tag{8.12}$$

que teniendo en cuenta (8.5) se convierte en la expresión

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta h}{T\Delta v} \tag{8.13}$$

que recibe el nombre de *ecuación de Clapeyron*.

La integración de la ecuación de Clapeyron requiere conocer la dependencia respecto de T y P, tanto de Δh, como de Δv. No obstante, en las situaciones físicas que se van a considerar a continuación es posible obtener la relación funcional $P = P(T)$ a partir de una información experimental mínima; tal es el caso de la transición entre un gas y una fase condensada (sólido o líquido) y el equilibrio entre dos fases sólidas incompresibles.

Ejercicio 8.3

Hágase uso de la ecuación de Clapeyron para demostrar que la entalpía de cambio de estado viene dada por

$$\frac{\mathrm{d}\Delta h}{\mathrm{d}T} = \Delta C_P + \frac{\Delta h}{T}\left[1 - T\left(\frac{\partial \ln \Delta v}{\partial T}\right)_P\right] \tag{8.14}$$

Solución

Basta sustituir (8.12) en (8.10) para llegar al resultado pedido

---

8.2.1. Ecuación de Clapeyron para un equilibrio gas-fase condensada

La ecuación (8.13) puede particularizarse, considerando que la fase β es un gas, en tanto que α es una fase condensada. En tales circunstancias, pueden introducirse las aproximaciones siguientes:

1. El volumen molar del gas es mucho mayor que el del sólido o líquido con el cual está en equilibrio, de tal modo que se verifica

$$\left|\Delta v\right| = \left|v^{(g)} - v^{(\alpha)}\right| \cong v^{(g)} \qquad (\alpha = l, s) \tag{8.15}$$

2. Se supone comportamiento ideal de la fase gaseosa

$$Pv^{(g)} \cong RT \tag{8.16}$$

Al sustituir (8.15) y (8.16) en (8.12), la ecuación de Clapeyron adopta la forma

$$\frac{\mathrm{d}\ln P}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta h}{RT^2} \qquad (\text{proceso } \alpha \to g) \tag{8.17}$$

donde Δh es la entalpía de vaporización o de sublimación.

Por consiguiente, basta conocer la dependencia de Δh con la temperatura para poder efectuar la integración

$$\ln P = \int \frac{\Delta h}{RT^2}\,\mathrm{d}T \qquad (\text{proceso } \alpha \to g) \tag{8.18}$$

Resulta evidente que para tratar de forma satisfactoria situaciones reales, es preciso conocer de la forma más precisa posible la relación entre Δh y T [Criado-Sancho (2001), págs. 343-385]; sin embargo, en ocasiones se obtienen resultados razonables recurriendo a relaciones empíricas [Criado-Sancho y Casas-Vázquez (2004) págs. 257-260] e incluso a una aproximación tan drástica como suponer constante la entalpía de la transición de fase, en cuyo caso la integración de (8.18) resulta inmediata

$$\ln P = -\frac{\Delta h}{R}\frac{1}{T} + C \qquad (\text{proceso } \alpha \to g) \tag{8.19}$$

y la constante de integración puede eliminarse si se conoce el valor de la presión de equilibrio (*presión de vapor*) para dos temperaturas

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta h}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \qquad (\text{proceso } \alpha \to g) \tag{8.20}$$

Ejercicio 8.4

De acuerdo con la *regla de Trouton*, la entropía de vaporización de los hidrocarburos en su punto de ebullición normal vale 88,1 J $\mathrm{mol^{-1}\ K^{-1}}$. Si a 40 °C la presión de vapor del n-heptano es de 92 tor, ¿cuál es su temperatura de ebullición normal?

Solución

Si se indica por T_1 la temperatura de ebullición normal (para la cual P_1 = 1 atm = 760 tor), la regla de Trouton permite concluir que la entalpía

de vaporización viene dada por $\Delta h = 88{,}1\ T_1$. Suponiendo que Δh permanece constante, es posible hacer uso de (8.20),

$$\ln\frac{P_2}{P_1} = -\frac{88{,}1T_1}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right) = \frac{88{,}1}{R}\left(\frac{T_1}{T_2}-1\right)$$

que al sustituir los valores del enunciado se convierte en

$$\ln\frac{92}{760} = -\frac{88{,}1}{R}\left(\frac{T_1}{313{,}2}-1\right)$$

y permite concluir que la temperatura de ebullición es 376 K.

8.2.2. Ecuación de Clapeyron para un equilibrio entre fases sólidas

Si se considera la coexistencia entre las fases α y β de un sólido y éstas se suponen incompresibles, la segunda de las igualdades (5.14) permite establecer la ecuación

$$\Delta v = \left(\frac{\partial \Delta g}{\partial P}\right)_T = \text{const} \tag{8.21}$$

cuya integración es inmediata y conduce al resultado

$$\Delta g(T,P) = P\Delta v + \phi(T) \tag{8.22}$$

Si P es la presión a la que se produce la transición $\alpha \rightarrow \beta$ a la temperatura T, se verifica $\Delta g = 0$, con lo cual (8.22) se convierte en

$$P\Delta v + \phi(T) = 0 \tag{8.23}$$

Por otra parte, si (8.22) se particulariza para la presión P^0, adopta la forma

$$\Delta g^0(T) = P^0\Delta v + \phi(T) \tag{8.24}$$

donde se ha introducido la variación de la función de Gibbs en el estado de referencia definida por $\Delta g^0(T) = \Delta g(T,P^0)$.

Al expresar de forma conjunta las ecuaciones (8.23) y (8.24) se llega al resultado

$$-\Delta g^0(T) = (P - P^0)\Delta v \tag{8.25}$$

que constituye la expresión funcional $P=P(T)$ de la curva de equilibrio (curva σ).

Ejercicio 8.5

Para la transición grafito → diamante a 25 °C los valores de Δh^0 y Δg^0 son 0,453 kcal mol^{-1} y 0,658 kcal mol^{-1}, respectivamente [Perry y Chilton (1973)]. Asimismo, esos autores proponen ecuaciones empíricas que dan razón de cómo varía c_P con la temperatura y a partir de ellos puede establecerse que

$$\Delta c_P = -0{,}511 + 4{,}42 \times 10^{-4}T - 1{,}34 \times 10^{4}T^{-2} \qquad (273\ \text{K} < T < 1373\ \text{K}) \tag{8.26}$$

donde la capacidad calorífica viene dada en cal K^{-1} mol^{-1}.

Si se consideran el grafito y el diamante sólidos incompresibles cuyas respectivas densidades son 2,22 g cm^{-3} y 3,51 g cm^{-3}, establézcase la ecuación de la curva de equilibrio en el diagrama de fases grafito-diamante.

Solución

De acuerdo con el enunciado, la variación que experimenta la capacidad calorífica durante la transición de fase viene dada por una expresión del tipo siguiente

$$\Delta c_P = a_0 + a_1 T + a_2 T^{-2} \tag{8.27}$$

que, al recordar la segunda de las ecuaciones (2.37) y la (3.22), permiten establecer las relaciones siguientes

$$\Delta h^0 = \int \Delta c_P \mathrm{d}T = a_0 T + \frac{1}{2} a_1 T^2 - a_2 T^{-1} + \Delta h_0^0 \tag{8.28}$$

$$\Delta s^0 = \int \frac{\Delta c_P}{T} \mathrm{d}T = a_0 \ln T + a_1 T - \frac{1}{2} a_2 T^{-2} + \Delta s_0^0 \tag{8.29}$$

donde Δh_0^0 y Δs_0^0 son sendas constantes de integración.

Al tener en cuenta la definición de la función de Gibbs, es posible escribir

$$\Delta g^0 = \Delta h^0 - T\Delta s^0 = -a_0 T \ln T + (a_0 - \Delta s_0^0)T - \frac{1}{2}a_1 T^2 - \frac{1}{2}a_2 T^{-1} + \Delta h_0^0 \quad (8.30)$$

Los valores de las constantes de integración que aparecen en las expresiones anteriores pueden determinarse si se conocen los valores de Δh^0 y Δg^0 a una determinada temperatura (en nuestro caso 298 K); así se obtienen los valores Δh_0^0 = 540,68 cal mol^{-1} y Δs_0^0 = 2,016 cal K^{-1} mol^{-1} y la expresión (8.30) adopta la forma

$$\Delta g^0 = 0{,}511 \ln T - 2{,}527T - 2{,}21 \times 10^{-4}T^2 + 6{,}70 \times 10^3 T^{-1} + 540{,}7 \quad (8.31)$$

Por otra parte, de los datos del enunciado se sigue que $\Delta v = -1{,}98 \times 10^{-6}$ m^3 mol^{-1} y se puede utilizar la ecuación (8.25) para obtener el resultado

$$\begin{aligned} P(\text{atm}) = {} & 10{,}66T \ln T - 52{,}70T - 4{,}609 \times 10^{-3}T^2 + \\ & + 1{,}397 \times 10^5 T^{-1} + 1{,}128 \times 10^4 \end{aligned} \quad (8.32)$$

en cuya deducción se ha tenido en cuenta que 1 cal = 4.1292 × 10^{-5} atm m^3.

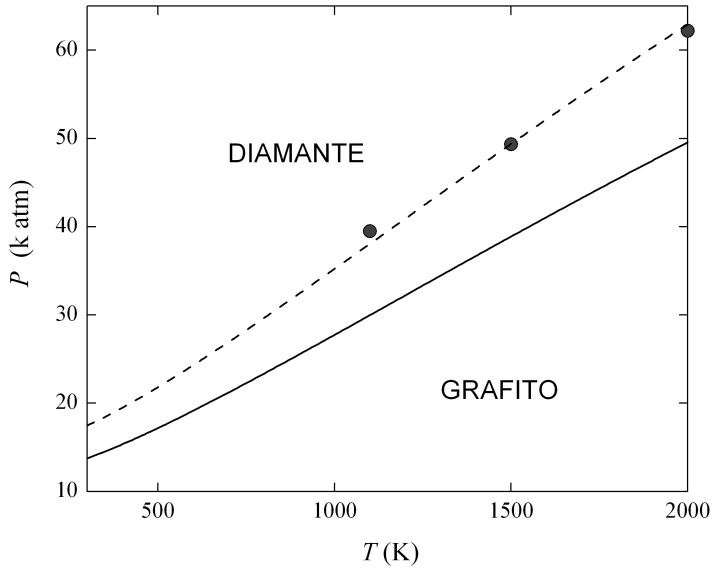

Figura 8.4. Curvas de coexistencia grafito-diamante calculadas para dos valores de la magnitud Δv asociada al cambio de fase. Los puntos experimentales están tomados de [Berman (1996)].

En la Figura 8.4 la curva de trazo continuo corresponde a la presión de equilibrio prevista por la ecuación (8.32) Puede comprobarse una discrepancia apreciable con los valores experimentales [Berman (1996)] representados por puntos; sin embargo, si se utilizan las expresiones (8.25) y (8.31) adoptando el valor $\Delta v = -1{,}55 \times 10^{-6}$ m^3 mol^{-1}, la presión que se obtiene viene dada por la curva de trazos y predice los resultados experimentales con bastante precisión.

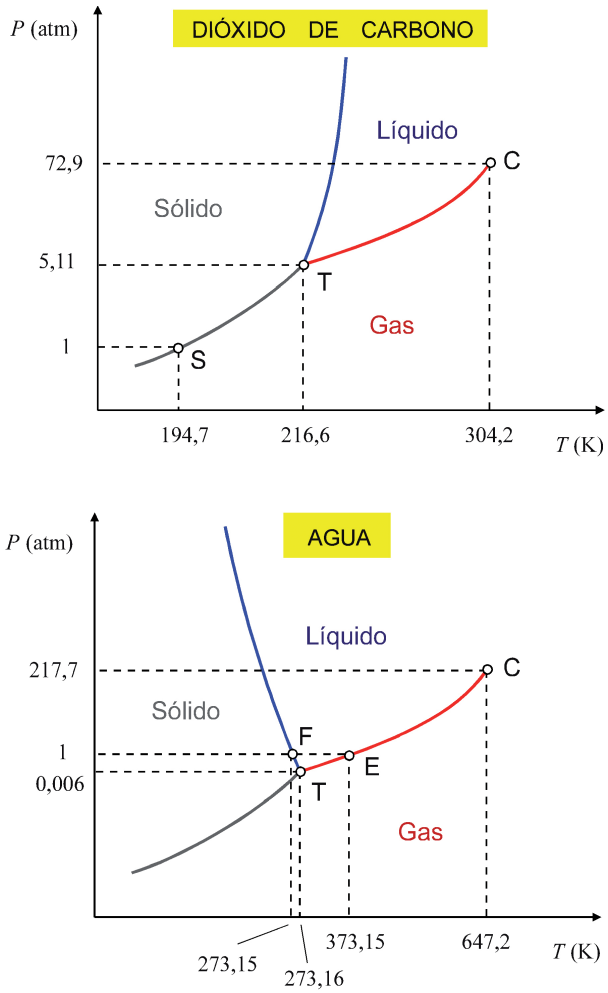

Figura 8.5. Diagramas de fase del dióxido de carbono y del agua.

8.3. Diagrama de fases de una sustancia pura

La representación de las curvas de equilibrio entre las fases de un sistema constituye el *diagrama de fases* de la sustancia considerada. En la Figura 8.5 se muestran los diagramas de fases del dióxido de carbono y del agua y puede apreciarse la existencia de los puntos siguientes:

***Punto crítico* C**. Es aquel donde termina la curva de equilibrio líquido-gas; corresponde, por tanto, al valor más alto de T para el que existe equilibrio entre la fase (l) y la (g).

***Punto triple* T**. En él coexisten en equilibrio las fases: sólido, líquido y gas.

Asimismo, para una transición de fase que transcurra a 1 atm pueden considerarse los puntos siguientes:

$$\text{Transición} \begin{cases} (s) \rightarrow (l) & \text{Punto de } \textbf{fusión} \text{ normal.....F} \\ (l) \rightarrow (g) & \text{Punto de } \textbf{ebullición} \text{ normal.....E} \\ (s) \rightarrow (g) & \text{Punto de } \textbf{sublimación} \text{ normal...S} \end{cases}$$

Dióxido de carbono

La presión del punto triple (5,11 atm) es superior a la atmosférica, lo que da lugar al comportamiento siguiente:

- La transición líquido-gas solo es posible para presión superior a 5,11 atm y, en consecuencia no posee puntos de fusión ni ebullición normales.
- Cuando se calienta el sólido a la presión de 1 atm, no funde, sino que se sublima a la temperatura de 194,7 K (punto S); análogamente, el enfriamiento del gas a presión atmosférica da lugar a la aparición de sólido cuando se alcanza el punto S.

Por otra parte, el dióxido de carbono (como la gran mayoría de las sustancias) posee pendientes positivas para las tres curvas de equilibrio. Por consiguiente:

- Las temperaturas de fusión, vaporización y sublimación aumentan con la presión, aunque de forma menos acentuada en el caso del proceso de fusión.

- La pendiente positiva de la curva de fusión predice que es posible transformar el líquido en sólido mediante un proceso de compresión isoterma.
- Al ser positiva la entalpía de fusión, la ecuación de Clapeyron predice un volumen de fusión positivo; es decir, la densidad del sólido es superior a la del líquido.

Agua

En el diagrama de fases del agua existen puntos de fusión (273,15 K) y ebullición (373,15 K) normales.

Sin embargo, el agua presenta una anomalía respecto al comportamiento de la inmensa mayoría de las sustancias; se trata de la pendiente negativa de la curva de fusión (se observa solo en el agua, bismuto, germanio, silicio y galio), lo cual implica que:

- Al ser positiva la entalpía de fusión, la ecuación de Clausius predice $\Delta v < 0$ y, por tanto, la densidad del sólido (hielo) es inferior a la del líquido.
- Al aumentar de presión, disminuye la temperatura de fusión. Por consiguiente, no se puede solidificar el agua líquida mediante un proceso de compresión isoterma.

Otra característica digna de mención es que la temperatura del punto triple es muy próxima a la de fusión normal, lo que explica que las masas de hielo, en lugar de fundirse, experimenten un proceso sublimación.

8.4. Sistema heterogéneo pluricomponente

A lo largo de este capítulo solo se ha tenido en cuenta el equilibrio entre las fases de una sustancia pura; sin embargo, si se considera la coexistencia de fases en una mezcla (situación muy frecuente en los sistemas de interés químico), se está ante un sistema *heterogéneo pluricomponente*, cuya descripción termodinámica, además de la presión y la temperatura, requiere introducir variables de composición. El estudio general de los sistemas heterogéneos pluricomponentes supone cierto nivel de dificultad, por lo que se va a proceder a un tratamiento introductorio, remitiendo al lector

interesado a referencias más especializadas [Kirkwood y Oppenheim (1961)], [Criado-Sancho y Casas-Vázquez (2004)].

En el Capítulo 7 se estableció que el estado de un sistema multicomponente viene definido por $C + 2$ variables [ver ecuación (7.7)], de tal manera que su número de grados de libertad es $L = C + 2$; sin embargo, la coexistencia de fases exige una serie de condiciones que hacen que para un sistema multicomponente heterogéneo el número de grados de libertad sea menor que para uno homogéneo.

En un sistema constituido por C componentes y F fases que sean:

- Deformables,
- Conductoras del calor,
- Permeables a todas las especies químicas,

es posible considerar a cada una de ellas como un subsistema para el cual se satisface la relación de Gibbs-Duhem (7.16), que junto con las condiciones de equilibrio enunciadas en el Apartado 7.3.1 y plasmadas en las ecuaciones (5.44)-(5.46) y (7.28) permiten escribir las F ecuaciones siguientes:

$$s^{(\alpha)}\mathrm{d}T - v^{(\alpha)}\mathrm{d}P + \sum_{i=1}^{C} x_i^{(\alpha)}\mathrm{d}\mu_i = 0 \qquad (\alpha = 1,\ldots,F) \tag{8.33}$$

donde $x_i^{(\alpha)}$ la fracción molar del componente i en la fase α.

El sistema de ecuaciones (8.33) consta de F ecuaciones y $C + 2$ incógnitas: la presión, la temperatura y los potenciales químicos de los C componentes. Para que el sistema posea solución, es preciso que el número de incógnitas no supere al de ecuaciones. Así, para garantizar el equilibrio cuando el número de incógnitas sea mayor que el de ecuaciones, no es preciso fijar todas las variables , sino un número de ellas igual al de ecuaciones. Por consiguiente, las variables restantes pueden modificarse de manera arbitraria sin que el sistema deje de estar en equilibrio, lo cual implica que su número de grados de libertad viene dado por la diferencia entre el número de variables y el de ecuaciones, es decir

$$L = C + 2 - F \tag{8.34}$$

igualdad que recibe el nombre de *regla de las fases* [Kirkwood y Oppenheim

(1961), pág. 116] y constituye un criterio básico en el tratamiento de los sistemas heterogéneos multicomponentes [Wood y Battino (1990), págs. 78-88], [Oonk (1981), págs. 36-62], [Toikka (2002)].

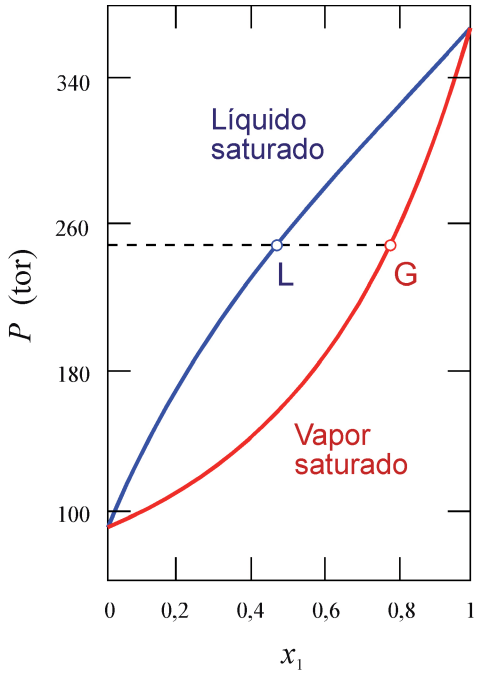

Figura 8.6. Diagrama de fases presión–composición del sistema sulfuro de carbono-benceno a 25 °C.

De acuerdo con (8.34), para una sustancia pura el número de grados de libertad viene dado por $L = 3 - F$ de tal modo que sólo pueden coexistir tres fases en equilibrio (caso del punto T mostrado en la Figura 8.5), por lo que el punto triple corresponde a una situación física en la cual no es posible modificar ninguna variable si se desea mantener el equilibrio. En el caso de mezclas binarias $L = 4 - F$, lo que pone de manifiesto que el equilibrio entre dos fases es compatible con la modificación arbitraria de dos variables de estado. Así, al considerar el equilibrio líquido-gas intervienen las variables[4] T, P, $x_1^{(l)}$ y $x_1^{(g)}$, de las cuales sólo dos son independientes. Para dibujar el diagrama líquido-gas de una mezcla binaria existen diversas opciones: una

[4] Solo se consideran las fracciones molares del componente 1, ya que para la mezcla se verifica la relación $x_1 + x_2 = 1$.

puede ser mantener constante la temperatura y representar P frente a la fracción molar, como se hace en la Figura 8.6 para el sistema sulfuro de carbono-benceno a 25 °C; en el diagrama aparecen dos curvas dependiendo de que se represente la relación $P = P(x_1^{(l)})$ (indicada por «líquido saturado» en la figura) o $P = P(x_1^{(g)})$ (denominada «vapor saturado»); de acuerdo con esto, una línea horizontal corta a las curvas de equilibrio en los puntos L y G, cuyas abscisas corresponden respectivamente a la fracción molar de la fase líquida y gas en equilibrio a la presión considerada.

La Figura 8.7 corresponde al diagrama presión-composición del sistema acetonitrilo-benceno a 45 °C. En él se observa la existencia de un máximo de la presión y que en ese punto coinciden la composición del gas y del líquido[5]. Cuando se da esta última circunstancia se habla de *punto azeotrópico* de la mezcla.

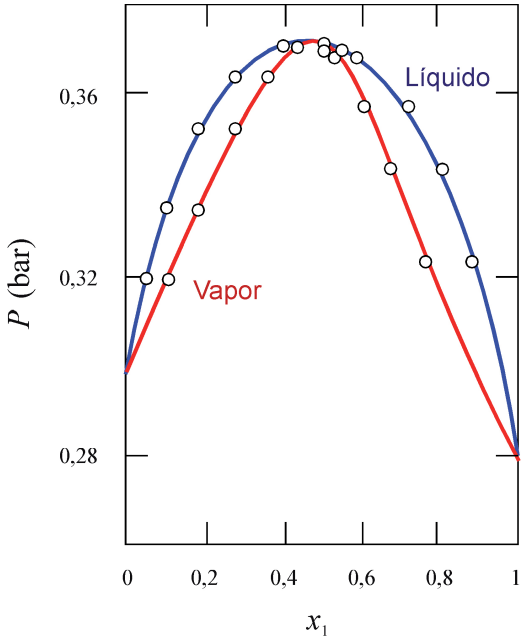

Figura 8.7. Diagrama de fases presión–composición del sistema acetonitrilo–benceno a 45 °C. El máximo de la presión corresponde al *punto azeotrópico*.

[5] Se demuestra [Criado-Sancho y Casas-Vázquez (2004) pág. 280] que cuando la composición de las dos fases en equilibrio coincide, tanto la presión como la temperatura alcanzan un valor extremo al representarlas como función de la fracción molar.

Además de los diagramas presión-composición, se utilizan diagramas temperatura-composición, en los cuales se representan las curvas de equilibrio $T = T(x_i^{(g)})$ y $T = T(x_i^{(l)})$ para una presión dada.

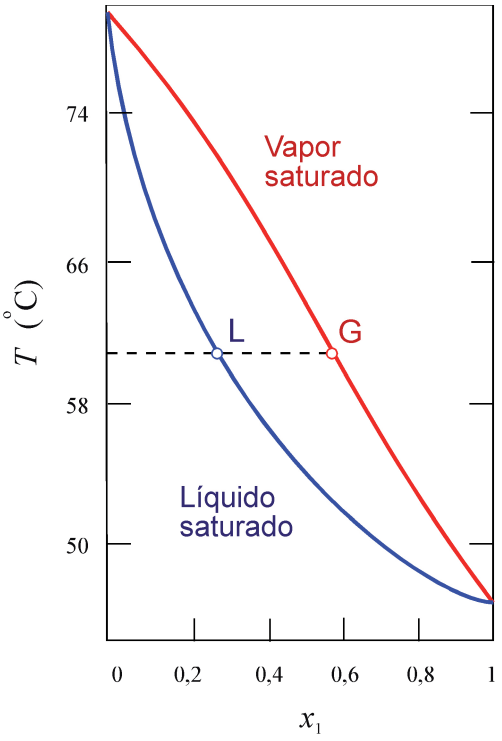

Figura 8.8. Diagrama de fases temperatura–composición del sistema sulfuro de carbono-benceno a la presión de 1 atm.

Así, en la Figura 8.8 se representa la temperatura de equilibrio del sistema sulfuro de carbono-benceno a la presión de 1 atm; la curva señalada como «líquido saturado» corresponde a la relación $T = T(x_i^{(l)})$, en tanto que la denominada «vapor saturado» es la representación de $T = T(x_i^{(g)})$.

EJERCICIOS DE AUTOEVALUACIÓN

Ejercicio A8.1

Cuando se considera una transición de fase que tiene lugar en una sustancia pura, se verifica que:

a) Solo puede tener lugar para un único valor de la temperatura, una vez fijada la presión.
b) Las dos fases en equilibrio poseen el mismo volumen molar.
c) En un diagrama *P*-*V*-*T* las isotermas coinciden con las isobaras.
d) La entalpía de transición de fase permanece constante.

Ejercicio A8.2

Analícense las afirmaciones siguientes:

a) El aumento de temperatura a presión atmosférica produce la transición a líquido, tanto en el caso del hielo, como del dióxido de carbono sólido.
b) Puede existir equilibrio entre el agua y su vapor a 0 ^{o}C.
c) Si se aumenta la presión, manteniendo constante la temperatura, se produce la fusión del hielo.
d) Cuando dos fases de la misma sustancia se encuentren en equilibrio, el calor comunicado al sistema da lugar al aumento de la temperatura.

Ejercicio A8.3

El sistema constituido por agua líquida, hielo y vapor de agua en equilibrio es un sistema termodinámico para el cual se verifica:

a) Su temperatura coincide con la de fusión del hielo.
b) Solo puede existir a la presión de 1 atm.
c) Puede existir a cualquier presión, siempre que se le someta a la temperatura adecuada.

d) Su número de grados de libertad es cero y el estado del sistema se corresponde con un punto (denominado *punto triple*) cuyas coordenadas están perfectamente definidas en uno de los diagrama de la Figura 8.5.

Ejercicio A8.4

La presión de vapor del 2,2 dimetil propano (expresada en tor) viene dada por la siguiente ecuación empírica

$$\ln P = -3{,}5114 \times 10^3\, T^{-1} - 2{,}1698 \ln T + 31{,}3036$$

a) ¿Cuál es la temperatura de ebullición normal que predice la ecuación?
b) Determínese la relación existente entre la entalpía de vaporización y la temperatura.

Ejercicio A8.5

El punto de fusión normal del sodio es 370,75 K, siendo su entalpía de fusión 3,05 kJ mol^{-1}. Asimismo, las densidades del sólido y del líquido son 0,9519 g mL^{-1} y 0,9288 g mL^{-1}, respectivamente. Teniendo en cuenta los datos anteriores:

a) Cuánto vale la pendiente de la curva de equilibrio sólido-líquido para la temperatura de fusión del enunciado?
b) Propóngase una expresión que prediga a qué temperatura funde el sodio para una presión dada.

Ejercicio A8.6

Sabiendo que la presión de vapor del agua a 25 ^oC es de 23,76 tor y supuesta constante su entalpía de vaporización, deducir una ecuación que prediga el valor de la presión de vapor del agua a una temperatura dada.

Ejercicio A8.7

Para una sustancia pura la función de Gibbs molar de la fase α verifica

$$dg^{(\alpha)} = -s^{(\alpha)}dT^{(\alpha)} + v^{(\alpha)}dP^{(\alpha)}$$

a) Deducir la ecuación de Clapeyron a partir de los criterios de equilibrio termodinámico, teniendo en cuenta la expresión anterior y que para el cambio de fase $\alpha \rightarrow \beta$ se verifica que $\Delta s_{\alpha \rightarrow \beta} = \Delta h_{\alpha \rightarrow \beta} / T$.

b) Sabiendo que la entalpía de fusión del agua es de 333,9 J g^{-1} y que las densidades del agua y del hielo son 0,9998 g mL^{-1} y 0,9168 g mL^{-1}, respectivamente, calcúlese el incremento de presión que se requiere para disminuir 0,1 ^{o}C la temperatura de fusión del hielo.

Capítulo 9

La disolución ideal

9.1. Qué se entiende por disolución.
9.2. Disolución ideal.
9.3. Diagrama líquido-gas de un sistema binario ideal.
  9.3.1. Curvas de equilibrio presión-composición.
  9.3.2. Curvas de equilibrio temperatura-composición.
9.4. Equilibrio entre dos fases ideales.
  9.4.1. Saturación de soluto.
  9.4.2. Descenso crioscópico.
  9.4.3. Aumento del punto de ebullición.
9.5. Presión osmótica.

OBJETIVOS

General

Proponer un modelo de comportamiento que permita estudiar disoluciones formadas por sustancias químicamente afines.

Específicos

1. Establecer en qué ideas se basa el estudio de las disoluciones.
2. Definir qué es una disolución ideal.
3. Calcular las funciones de mezcla de una disolución ideal.
4. Estudiar los diagramas de fases de un sistema binario ideal.
5. Efectuar el estudio general del equilibrio entre dos fases ideales
6. Particularizar lo anterior para predecir el comportamiento experimental observado.
7. Estudiar la presión osmótica.

PALABRAS CLAVE

Disolución	Diagrama temperatura-composición
Soluto	Saturación de soluto
Disolvente	Descenso crioscópico
Ley de Raoult	Eutéctico
Disolución ideal	Aumento ebulloscópico
Funciones de mezcla	Presión osmótica
Diagrama presión-composición	

IDEAS BÁSICAS

Desde el punto de vista de la Termodinámica una disolución no es otra cosa que un sistema *pluricomponente homogéneo en fase condensada*, en cuyo estudio se incorporan algunos términos tomados del lenguaje de la Química; así, suele hablarse de *solutos* y *disolvente*, entendiendo por este último el componente mayoritario (al cual se asigna el subíndice 1). El hecho de que el comportamiento experimental de las disoluciones constituidas por sustancias químicamente afines esté de acuerdo con la *ley de Raoult*, permite obtener una expresión sencilla del potencial químico, que sirve para definir las denominadas *disoluciones ideales*.

El modelo de disolución ideal permite interpretar y predecir con precisión aceptable las propiedades de muchas disoluciones; así, se puede conocer qué cantidad de sustancia puede disolverse en otra, o explicar cuantitativamente fenómenos como el descenso de la temperatura de solidificación de un líquido al que se añade soluto no volátil (*descenso crioscópico*) o el aumento de la temperatura de ebullición de esa misma disolución respecto de la del disolvente puro (*aumento ebulloscópico*).

Los resultados que se obtienen a lo largo de este capítulo son cambios producidos en ciertas propiedades de sustancias puras cuando se añaden cantidades pequeñas de otras sustancias. El estudio de estos fenómenos se basa en las condiciones de equilibrio del disolvente y lo que los caracteriza como propiedades *coligativas* es que, en primera aproximación, no dependen de la naturaleza de las sustancias adicionadas, sino solo de su cantidad [Biel (1998)].

9.1. Qué se entiende por disolución

Cuando en su estado puro las sustancias que forman una disolución se encuentren en el mismo estado de agregación[1] que la mezcla y sean completamente miscibles, la distinción entre soluto y disolvente deja de tener sentido físico y se considera como disolvente al componente más abundante; por supuesto, ése no es el caso cuando el estado de agregación de algún constituyente puro es distinto del de la disolución, circunstancia en la que se otorga el papel de disolvente al componente mayoritario, que en estado puro se encuentre en el estado de agregación de la mezcla en las mismas condiciones de presión y temperatura.

Si nos centramos en una disolución en fase líquida, su tratamiento termodinámico no se lleva a cabo considerando a éstas sólo como sistema pluricomponente homogéneo, sino estudiando el sistema heterogéneo constituido por la fase líquida en equilibrio con su vapor. Por consiguiente, se considera la situación siguiente:

$$\text{Sistema}\begin{cases}\text{Disolución}\ldots\ldots\text{Fase}(l) & \left[T,P,x_1^{(l)},x_2^{(l)},\ldots\right]\\ \text{Vapor}\ldots\ldots\ldots\ldots\text{Fase}(g) & \left[T,P,x_1^{(g)},x_2^{(g)},\ldots\right]\end{cases}$$

siendo $x_i^{(\alpha)}$ la fracción molar del componente i en la fase α y donde se han tenido en cuenta las condiciones de equilibrio (5.44) y (5.45) que establecen que la temperatura y la presión son las mismas en las dos fases.

Si se supone comportamiento ideal del vapor [ver (7.39b)], la condición de equilibrio químico (7.28) puede escribirse

$$\mu_i^{(l)} = \left[\mu_i^0(T)\right]^{(g)} + RT\ln P_i \qquad (9.1a)$$

[1] En Física y Química se estudia que, para cualquier sustancia o elemento material pueden obtenerse, modificando su temperatura o su presión, distintos estados o fases, denominados *estados de agregación de la materia,* en relación con las fuerzas de unión de las partículas (moléculas, átomos o iones) que la constituyen.

siendo P_i la presión parcial definida como

$$P_i = x_i^{(g)} P \tag{9.2}$$

Para el líquido i puro en equilibrio con su vapor la ecuación (9.1a) adopta la forma

$$(\mu_i^*)^{(l)} = \left[\mu_i^0(T)\right]^{(g)} + RT \ln P_i^* \tag{9.1b}$$

donde P_i^* es la *presión de vapor* del componente i. Nótese que P_i^* corresponde a la función $P = P(T)$ que define la curva de equilibrio líquido-gas (curva σ considerada en el capítulo anterior), lo que pone de manifiesto que la presión de vapor P_i^* sólo depende de la temperatura.

Al expresar de forma conjunta las ecuaciones (9.1a) y (9.1b) se obtiene el resultado

$$\mu_i^{(l)} = \left[\mu_i^*(T,P)\right]^{(l)} + RT \ln \frac{P_i}{P_i^*} \tag{9.3}$$

que expresa el potencial químico en términos de magnitudes de la fase gaseosa.

9.2. Disolución ideal

El sistema que se está considerando consta de C componentes y 2 fases; por consiguiente, el número de grados de libertad previsto por la regla de las fases [ver (8.34)] es $L = C$, de tal modo que para una temperatura y presión dadas hay C variables de composición independientes. La ecuación (9.1a) es coherente con ello y expresa el potencial químico de cada componente como función de su fracción molar en la fase gaseosa [recuérdese (9.2)]; no obstante, desde un punto de vista meramente «estético» puede resultar anómalo que no relacione el potencial químico de los componentes en la fase líquida con las variables de dicha fase [es decir $x_1^{(l)}$, $x_2^{(l)}$,…]. Para sistemas constituidos por sustancias químicamente afines la objeción puede superarse haciendo uso de la relación empírica siguiente:

Ley de Raoult

Se dice que una especie química verifica la ley de Raoult si se satisface la igualdad

$$P_i = x_i^{(l)} P_i^* \tag{9.4}$$

La ley de Raoult permite definir una cierta clase de disoluciones

Disolución ideal (*definición* 1)

Una disolución se define como ideal cuando se verifica la *ley de Raoult*

- Para todos sus componentes.
- Para todas las composiciones.

La definición anterior permite expresar de forma conjunta (9.3) y (9.4) para cualquier componente del sistema, lo que conduce a que (9.3) se escriba como

$$\mu_i^{(l)} = \left[\mu_i^*(T,P) \right]^{(l)} + RT \ln x_i^{(l)} \qquad (i = 1,\ldots,C) \tag{9.5}$$

expresión que puede servir como definición alternativa de idealidad.

Conviene resaltar que definir como ideales aquellas disoluciones que satisfagan (9.5) está de acuerdo con lo que se denominó «mezcla ideal» en el Capítulo 7 [ver (7.40)], lo cual deja abierto el camino a extender el concepto de idealidad a mezclas homogéneas en cualquier fase y no sólo a disoluciones líquidas.

Disolución ideal (*definición* 2)

Una disolución en fase α es ideal si el potencial químico de todos sus componentes, en toda la gama de composiciones viene dado por:

$$\mu_i^{(\alpha)} = \left[\mu_i^*(T,P) \right]^{(\alpha)} + RT \ln x_i^{(\alpha)} \qquad (i = 1,\ldots,C) \tag{9.6}$$

Esta última definición permite extraer conclusiones inmediatas acerca de las *funciones de mezcla*, tema que ya fue estudiado en el Ejercicio 7.3 y del que se concluye que para una disolución ideal las funciones de mezcla vienen dadas por

$$\Delta_{\mathrm{m}} g = RT \sum_{i=1}^{C} x_i \ln x_i \tag{9.7}$$

$$\Delta_{\mathrm{m}} s = -R \sum_{i=1}^{C} x_i \ln x_i \tag{9.8}$$

$$\Delta_{\mathrm{m}} v = 0 \tag{9.9}$$

$$\Delta_{\mathrm{m}} h = 0 \tag{9.9}$$

Las dos últimas igualdades expresan que el proceso de mezcla de las sustancias puras para dar lugar a la disolución transcurre sin cambio de volumen ni de entalpía; por consiguiente, el volumen molar parcial de cualquier componente coincide con el correspondiente volumen molar de la sustancia pura ($\bar{V}_i = v_i^*$) y, asimismo, se sigue una conclusión paralela para la entalpía ($\bar{H}_i = h_i^*$). Sin embargo, el hecho de que no exista «calor de mezcla» no significa que el proceso transcurra sin variación de entropía: en efecto, el hecho de que las fracciones molares sean inferiores a la unidad implica que $\ln x_i < 0$, por lo que de (9.7) y (9.8) se sigue que $\Delta_{\mathrm{m}} g < 0$ y $\Delta_{\mathrm{m}} s > 0$. Por consiguiente, el proceso de mezcla siempre viene acompañado de un aumento de entropía.

9.3. Diagrama líquido-gas de un sistema binario ideal

En el Apartado 8.4 se consideraron los diagramas de fases de mezclas binarias, aunque el estudio se ciñó a consideraciones meramente cualitativas. Por el contrario, para una disolución ideal es muy sencillo construir de forma «teórica» la homóloga de la Figura 8.6, ya que la utilización conjunta de la ley de Raoult y de la definición de presión parcial [ecuaciones (9.2) y (9.4)] permiten establecer las expresiones analíticas de las curvas $P = P(x_1^{(l)})$ y $P = P(x_1^{(g)})$ que constituyen el diagrama.

9.3.1. Curvas de equilibrio presión-composición

La aplicación de la ley de Raoult permite expresar la presión del sistema en términos de la composición de la fase líquida

$$P = P_1 + P_2 = P_1^* x_1^{(l)} + P_2^* x_2^{(l)} \tag{9.11}$$

que, teniendo en cuenta que la suma de las fracciones molares es la unidad, puede escribirse del modo siguiente

$$P = P_2^* + x_1^{(l)} \left(P_1^* - P_2^* \right) \tag{9.12}$$

El hecho de que las presiones de vapor sean funciones de la temperatura $P_1^*(T)$ y $P_2^*(T)$ permite concluir que (9.12) define la dependencia funcional $P = P(T, x_1^{(l)})$, conclusión que está de acuerdo con la regla de las fases, ya que una disolución binaria en equilibrio con su vapor constituye un sistema con $L = 2$ grados de libertad. Ahora bien, si se mantiene constante la temperatura, P_1^* y P_2^* se convierten en constantes, de tal modo que (9.12) constituye la curva de equilibrio $P = P(x_1^{(l)})$ del diagrama.

Para establecer la relación entre la presión y la composición de la fase gaseosa, se comienza por igualar los segundos miembros de (9.2) y (9.4), con lo que se obtiene la ecuación

$$x_1^{(l)} = \frac{P}{P_1^*} x_1^{(g)} \tag{9.13}$$

que sustituida en (9.12) y tras una sencilla ordenación de términos, conduce al resultado

$$P = \frac{P_1^* P_2^*}{P_1^* - x_1^{(g)} \left(P_1^* - P_2^* \right)} \tag{9.14}$$

que corresponde a la curva de equilibrio.

En la Figura 9.1 se representa el diagrama presión-composición del sistema benceno (componente 1) tolueno (componente 2) a 368,2 K. Las curvas se han construido a partir de las ecuaciones (9.12) y (9.14), teniendo en cuenta que a la temperatura considerada la presión de vapor del benceno

es 1176,2 tor y la del tolueno 477 tor. La línea de trazos horizontal corresponde a la presión P^0 = 1 atm y corta a las curvas de equilibrio en los puntos L y G; las abscisas de esos puntos predicen que la fracción molar de benceno es 0,4 en la fase líquida y 0,6 en la fase vapor.

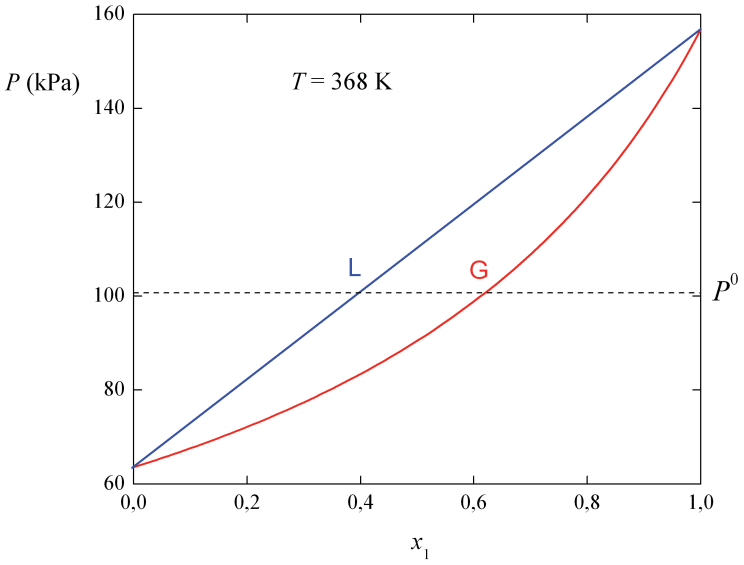

Figura 9.1. Diagrama de fases presión–composición previsto para la disolución ideal benceno–tolueno a 368,2 K.

Ejercicio 9.1

Demuéstrese que para una disolución binaria ideal, las fracciones molares de un componente en la fase líquida y en el vapor se relacionan a través de las igualdades

$$x_1^{(l)} = \frac{P_2^* x_1^{(g)}}{P_1^* - x_1^{(g)}\left(P_1^* - P_2^*\right)} \tag{9.15}$$

$$x_1^{(g)} = \frac{P_1^* x_1^{(l)}}{P_2^* + x_1^{(l)}\left(P_1^* - P_2^*\right)} \tag{9.16}$$

Solución

Si se hace uso de (9.12) y (9.13) para eliminar P, se llega a la expresión

$$\frac{x_1^{(l)}}{x_1^{(g)}} = \frac{P_2^* + x_1^{(l)}\left(P_1^* - P_2^*\right)}{P_1^*} \tag{9.17}$$

de la que es posible despejar $x_1^{(l)}$ para obtener (9.15), o despejar $x_1^{(g)}$ para llegar a (9.16).

9.3.2. Curvas de equilibrio temperatura-composición

Para dar razón de la dependencia de la presión de vapor con la temperatura, debe recurrirse a relaciones empíricas, siendo una de las más empleadas la *ecuación de Antoine*

$$\ln P_i^*(T) = A_i + \frac{B_i}{T + C_i} \tag{9.18}$$

en la que A_i, B_i y C_i son constantes propias de la sustancia i.

Cuando la presión del sistema permanece constante, la relación entre la temperatura y la composición del líquido se obtiene reescribiendo (9.12) del modo siguiente

$$x_1^{(l)} = \frac{P - P_2^*(T)}{P_1^*(T) - P_2^*(T)} \tag{9.19}$$

donde $P_1^*(T)$ y $P_2^*(T)$ vienen dadas por (9.18)

Análogamente, puede despejarse la fracción molar de gas en (9.14), lo que conduce al resultado

$$x_1^{(g)} = \frac{P_1^*(T)P - P_1^*(T)P_2^*(T)}{P\left[P_1^*(T) - P_2^*(T)\right]} \tag{9.20}$$

Tabla 9.1

Sustancia	*A*	*–B*	*C*
Benceno	15,9008	2788,51	–52,36
Tolueno	16,0137	3096,52	–53,67

Por consiguiente, las ecuaciones (9.19) y (9.20) definen las relaciones funcionales $x_1^{(l)}(T)$ y $x_1^{(g)}(T)$ cuya representación gráfica constituye el diagrama temperatura composición. Así, al asignar valores a T (una vez fijada la presión) la ecuación (9.18) permite calcular las presiones de vapor, en tanto que (9.19) y (9.20) determinan las respectivas composiciones de la disolución y del vapor.

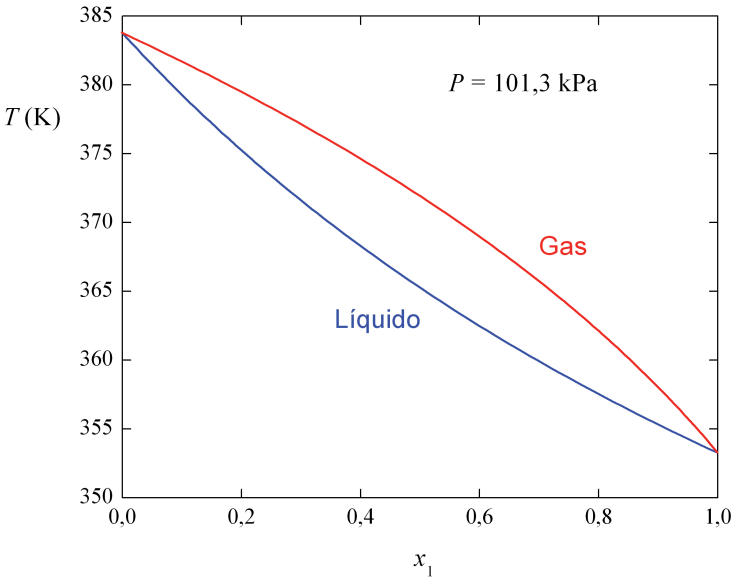

Figura 9.2. Diagrama de fases temperatura–composición previsto para la disolución ideal benceno–tolueno a presión atmosférica. Las presiones de vapor de los respectivos componentes se calculan mediante la ley de Antoine con los parámetros tomados de [Reid *et al.* (1977)]

Haciendo uso de los parámetros de la ley de Antoine[2] [Reid *et al.* (1977)] que se recogen en la Tabla 9.1 se construye la Figura 9.2, que constituye el

[2] Sus valores son tales que la presión de vapor viene dada en tor cuando la temperatura se expresa en kelvin.

diagrama temperatura-composición de la mezcla benceno-tolueno a la presión de 1 atm.

Como puede comprobarse a primera vista en las Figuras 9.1 y 9.2, la fase gaseosa es más rica en benceno (componente más volátil) que la fase líquida.

9.4. Equilibrio entre dos fases ideales

El comportamiento experimental de las disoluciones puede explicarse de forma cuantitativa a partir de la ecuación (9.6). Entre otros, pueden considerarse los fenómenos siguientes:

1. ***Saturación de soluto***. En una disolución líquida no es posible aumentar de modo indefinido la cantidad de sólido disuelto y llega un momento en que éste «precipita» dando lugar a una fase sólida. En tal caso, se habla de *disolución saturada*.
2. ***Descenso del punto de solidificación***. Al disolver una sustancia no volátil en un líquido, la disolución se solidifica a una temperatura inferior que el líquido puro (lo que se conoce como *descenso crioscópico*).
3. ***Aumento del punto de ebullición***. La incorporación de un soluto no volátil da lugar a que la temperatura de ebullición de la disolución sea más alta que la del disolvente puro.

El tratamiento de los fenómenos que se acaban de describir puede llevarse a cabo en el marco de una formulación general basada en el equilibrio entre la disolución líquida ideal y otra fase genérica[3] α, que también satisface la ecuación (9.6). Así, al escribir la condición de equilibrio

$$\mu_i^{(l)} = \mu_i^{(\alpha)} \qquad (i = 1,\ldots,C) \tag{9.21}$$

haciendo uso de (9.6), se obtiene el conjunto de igualdades

$$(\mu_i^*)^{(l)} + RT \ln x_i^{(l)} = (\mu_i^*)^{(\alpha)} + RT \ln x_i^{(\alpha)} \qquad (i = 1,\ldots,C) \tag{9.22}$$

[3] El hecho de que una de las fases en equilibrio se comporte idealmente, no implica necesariamente que también la otra deba ser ideal.

cada una de las cuales puede reordenarse del modo siguiente:

$$-\frac{\Delta\mu_i^*}{RT} = \ln\frac{x_i^{(\alpha)}}{x_i^{(l)}} \qquad (i = 1,\ldots,C) \tag{9.23}$$

donde el símbolo Δ se refiere al proceso $l \to \alpha$. Asimismo, esta última ecuación puede escribirse en forma diferencial

$$\mathrm{d}\left(\frac{\Delta\mu_i^*}{RT}\right) + \mathrm{d}\ln\frac{x_i^{(\alpha)}}{x_i^{(l)}} = 0 \qquad (i = 1,\ldots,C) \tag{9.24}$$

Por otra parte, de acuerdo con (5.20b) y la segunda de las ecuaciones (5.14), se verifica

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta\mu_i^*}{RT}\right)\right]_P = -\frac{\Delta h_i^*}{RT^2} \qquad \left[\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\Delta\mu_i^*}{RT}\right)\right]_T = \frac{\Delta v_i^*}{RT} \tag{9.25}$$

lo que permite transformar las relaciones (9.24) del modo siguiente

$$-\frac{\Delta h_i^*}{RT^2}\mathrm{d}T + \frac{\Delta v_i^*}{RT}\mathrm{d}P + \mathrm{d}\ln\frac{x_i^{(\alpha)}}{x_i^{(l)}} = 0 \qquad (i = 1,\ldots,C) \tag{9.26}$$

que constituye un sistema de C ecuaciones diferenciales que «regula» el equilibrio entre la disolución y la fase α cuando ambas posean comportamiento ideal; asimismo, se reitera que Δh_i^* y Δv_i^* se refieren al cambio de fase $l \to \alpha$ experimentado por la sustancia i pura.

Los tres fenómenos enunciados al comienzo del apartado pueden estudiarse utilizando las ecuaciones (9.26) particularizadas de forma adecuada; a tal efecto, la primera consideración que ha de tenerse presente es que en aquellos fenómenos la presión permanece constante por lo que debe anularse dP en (9.26). Por consiguiente, al considerar un sistema binario se llega a los resultados que se presentan a continuación.

9.4.1. Saturación de soluto

Una vez alcanzada la saturación, se establece el equilibrio entre la fase líquida de composición $x_2^{(l)}$ y una fase sólida (por lo que en este caso $\alpha \equiv s$)

constituida por componente 2 puro (es decir, $x_2^{(s)} = 1$). En estas condiciones (9.26) da lugar a la ecuación

$$\frac{\Delta h^*_{2(\text{fusión})}}{RT^2}\,\mathrm{d}T - \mathrm{d}\ln x_2^{(l)} = 0 \tag{9.27}$$

en la que interviene la entalpía de fusión del soluto $\Delta h^*_{2\,(\text{fusión})} = -\Delta h^*_{2\,(l \to s)}$, en lugar de la entalpía del proceso $l \to s$.

Si se introduce la aproximación de considerar constante $\Delta h^*_{2\,(\text{fusión})}$, la integración de (9.27) es inmediata

$$\ln x_2^{(l)} = -\frac{\Delta h^*_{2(\text{fusión})}}{R}\frac{1}{T} + C \tag{9.28a}$$

En esta expresión aparece un constante de integración, cuyo valor puede relacionarse con la temperatura de fusión T_2 del componente 2 puro (situación en la que $x_2^{(l)} = 1$) y permite llegar al resultado

$$\ln x_2^{(l)} = -\frac{\Delta h^*_{2(\text{fusión})}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_2}\right) \tag{9.28b}$$

que predice la solubilidad del sólido 2 a una temperatura dada. Conviene resaltar que de acuerdo con este resultado, la solubilidad de un soluto es independiente del disolvente, lo cual es una contradicción inherente al modelo de disolución ideal.

Ejercicio 9.2

Cuando se disuelve naftaleno en 100 g de benceno, se comprueba que a 298 K la saturación se alcanza al añadir 71,30 g de soluto. Sabiendo que el naftaleno funde a 353,4 K, ¿cuánto vale su entalpía de fusión?

Solución

Las masas moleculares del benceno y del naftaleno son $M_1 = 78{,}114$ g mol^{-1} y $M_2 = 128{,}72$ g mol^{-1}, respectivamente. Por consiguiente, la fracción molar de soluto en la disolución saturada viene dada por

$$x_2^{(l)} = \frac{m_2 / M_2}{m_1 / M_1 + m_2 / M_2} = 0{,}302 \tag{9.29}$$

donde m_2 es la masa de naftaleno disuelto y m_1 la de benceno.

Al sustituir el valor de $x_2^{(l)}$ en la ecuación (9.28b) y tener en cuenta los datos suministrados en el enunciado T = 298 K y T_2 = 353,4 K, se obtiene el resultado $\Delta h^*_{2\,(\text{fusión})}$ = 18,90 kJmol^{-1}.

9.4.2. Descenso crioscópico

Nuevamente hay que considerar un equilibrio entre la disolución y una fase sólida, aunque en este caso el sólido que aparece al enfriar está constituido por el componente 1 (disolvente), lo cual supone $x_1^{(s)} = 1$. Por consiguiente, con respecto a las ecuaciones (9.26) se está en una situación análoga a la que acaba de considerarse, aunque ahora referida al componente 1

$$\frac{\Delta h^*_{1(\text{fusión})}}{RT^2}\,\mathrm{d}T - \mathrm{d}\ln x_1^{(l)} = 0 \tag{9.30}$$

lo que permite llegar a la expresión homóloga de (9.28b)

$$\ln x_1^{(l)} = -\frac{\Delta h^*_{1(\text{fusión})}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1}\right) \tag{9.31}$$

donde T_1 es la temperatura de fusión del disolvente puro.

La ecuación (9.31) puede escribirse en la forma equivalente

$$\ln\left(1 - x_2^{(l)}\right) = \frac{\Delta h^*_{1(\text{fusión})}}{R}\,\frac{T - T_1}{T_1 T} \tag{9.32}$$

que para una disolución suficientemente diluida permite introducir las aproximaciones

$$\ln\left(1 - x_2^{(l)}\right) \cong -x_2^{(l)} \qquad T \cong T_1 \tag{9.33}$$

con lo cual (9.32) adopta la forma

$$\Delta T = -k_c x_2^{(l)} \tag{9.34}$$

donde se han introducido las nuevas magnitudes

- *Descenso crioscópico* ΔT

$$\Delta T = T - T_1 \tag{9.35}$$

- *Constante crioscópica* k_c

$$k_c = \frac{RT_1^2}{\Delta h^*_{1(\text{fusión})}} \tag{9.36}$$

De las ecuaciones (9.34)-(9.36) se concluye que la adición de soluto no volátil da lugar a que la temperatura de solidificación de la mezcla sea inferior a la del disolvente puro; asimismo, para una disolución suficientemente diluida, tal variación $\Delta T < 0$ es proporcional a la concentración de soluto, pero la constante de proporcionalidad sólo depende del disolvente.

Ejercicio 9.3

Cuál es la ecuación homóloga de (9.34) si, en lugar de fracciones molares, se usa la *molalidad* como escala de concentración.

Solución

Puesto que la molalidad m es el número de moles de soluto por kg de disolvente, m viene dada por

$$m = \frac{1000 n_2}{M_1 n_1} \tag{9.37}$$

donde M_1 es la masa molecular del disolvente (expresada en gramos) y n_1 el número de moles del componente i. Asimismo, resulta inmediato establecer la relación entre m y la fracción molar

$$x_1^{(l)} = \left[1 + \frac{M_1}{1000} m\right]^{-1} \tag{9.38}$$

Al sustituir (9.38) en (9.31) y tener en cuenta la aproximación $T \cong T_1$, se obtienen las expresiones

$$-\ln = \left(1 + \frac{M_1}{1000} m\right) = \frac{\Delta h^*_{1(\text{fusión})}}{RT_1^2} \Delta T \tag{9.39}$$

que para valores de m suficientemente pequeños puede aproximarse por

$$\frac{M_1}{1000} = \frac{\Delta h^*_{1(\text{fusión})}}{RT_1^2} \Delta T \tag{9.40}$$

y permite llegar al resultado

$$\Delta T = -\left(\frac{RT_1^2 M_1}{1000 \Delta h^*_{1(\text{fusión})}}\right) m \tag{9.41}$$

donde el término entre paréntesis es la constante crioscópica referida a la escala molal.

Ejercicio 9.4

Se disuelven 0,15 moles de un determinado soluto en 1000 g de benceno (cuya temperatura de fusión es 278,6 K), lo que da lugar a una disolución que solidifica a una temperatura 0,768 K más baja que el benceno puro. ¿Cuánto vale la entalpía de fusión del benceno?

Solución

De los datos del enunciado se pone de manifiesto que la disolución ideal es 0,15m y que su descenso crioscópico vale $\Delta T = -0{,}768$. Por consiguiente, (9.41) permite escribir

$$\Delta h^*_{1(\text{fusión})} = -\left(\frac{RT_1^2 M_1}{1000}\right) \frac{m}{\Delta T} \tag{9.42}$$

que para los datos del problema conduce al valor $\Delta h^*_{1\,(\text{fusión})} = 9{,}84\ \text{kJmol}^{-1}$.

En lo que se ha expuesto hasta ahora, únicamente se ha contemplado la solidificación del componente 1. Sin embargo, un tratamiento más general puede considerar la solidificación de los dos componentes de la disolución, lo cual exige escribir la ecuación (9.31) para ambos componentes

$$\ln x_1^{(l)} = -\frac{\Delta h^*_{1(\text{fusión})}}{R}\frac{1}{T} + \frac{\Delta h^*_{1(\text{fusión})}}{RT_1} \tag{9.31a}$$

$$\ln\left(1 - x_1^{(l)}\right) = -\frac{\Delta h^*_{2(\text{fusión})}}{R}\frac{1}{T} + \frac{\Delta h^*_{2(\text{fusión})}}{RT_2} \tag{9.31b}$$

donde T es la temperatura de fusión para la que hay equilibrio entre la disolución de composición $x_1^{(l)}$ y el componente i puro en fase sólida y T_i es la temperatura de fusión de la especie i.

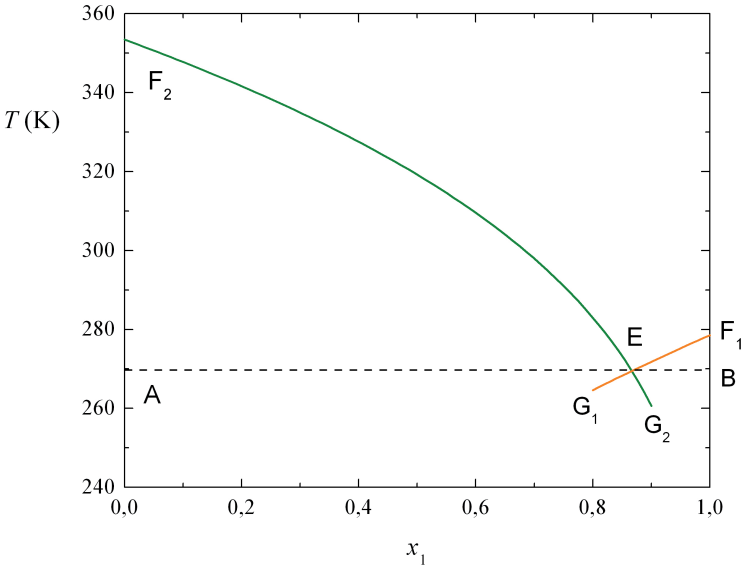

Figura 9.3. Diagrama de fases temperatura-composición previsto para la disolución ideal benceno-naftaleno. La curva F_1G_1 corresponde a la aparición de benceno sólido y la F_2G_2 a la solidificación naftaleno. El punto eutéctico E corresponde al equilibrio entre la disolución y los dos componentes sólidos; en consecuencia, por debajo de E solo puede existir mezcla de 1 y 2 sólidos.

La representación gráfica de la temperatura de aparición del sólido como función de la composición da lugar al diagrama de fases mostrado en la Figura 9.3 para el sistema benceno-naftaleno. En esta figura la curva

F_1G_1 corresponde a la temperatura a la cual comienza la aparición de sólido 1, en tanto que F_2G_2 representa la temperatura a la que se inicia la solidificación del componente 2. Asimismo, en el diagrama se resalta el punto E donde se cruzan las curvas (9.31a) y (9.31b), denominado *eutéctico*, que corresponde al equilibrio entre la disolución, el componente 1 sólido y el componente 2 sólido: por consiguiente, para temperaturas inferiores a la eutéctica (región del diagrama por debajo de la línea AB) solo puede existir mezcla de 1 y 2 sólidos.

9.4.3. Aumento del punto de ebullición

Cuando el soluto es una sustancia poco volátil, la ebullición supone el equilibrio entre la disolución en fase líquida y el disolvente puro en fase gaseosa; en tal caso la ecuación (9.26) adopta la forma

$$\frac{\Delta h^*_{1(\text{vaporización})}}{RT^2}\,\mathrm{d}T + \mathrm{d}\ln x_1^{(l)} = 0 \tag{9.43}$$

cuya integración es inmediata si se supone constante la entalpía de vaporización del disolvente

$$\ln x_1^{(l)} = \frac{\Delta h^*_{1(\text{vaporización})}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1}\right) \cong -\frac{\Delta h^*_{1(\text{vaporización})}}{RT_1^2}\,\Delta T \tag{9.44}$$

siendo T_1 la temperatura de vaporización del disolvente puro. Haciendo uso de aproximaciones análogas a (9.33), se llega al resultado

$$\Delta T = k_e x_2^{(l)} \tag{9.45}$$

donde se han introducido las nuevas magnitudes

- *Aumento ebulloscópico* ΔT

$$\Delta T = T - T_1 \tag{9.46}$$

- *Constante ebulloscópica* k_e

$$k_e = \frac{RT_1^2}{\Delta h^*_{1(\text{vaporización})}} \tag{9.47}$$

Estas últimas ecuaciones permiten llegar a conclusiones análogas a las que se establecieron al estudiar el descenso crioscópico; es decir, para una disolución suficientemente diluida, el incremento de la temperatura de ebullición (en este caso $\Delta T > 0$) es proporcional a la concentración de soluto, y la constante de proporcionalidad sólo depende del disolvente.

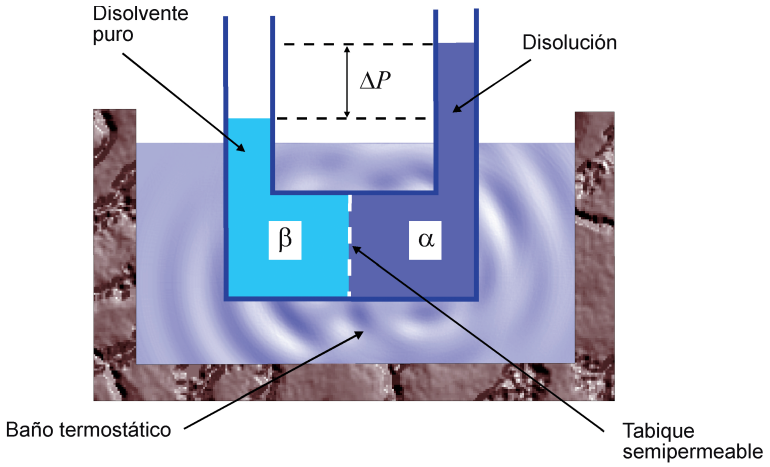

Figura 9.4. Esquema de un osmómetro.

9.5. Presión osmótica

El fenómeno de la *ósmosis* se produce cuando una disolución se pone en contacto con el disolvente puro a través de una membrana, denominada *semipermeable*, que sólo permite el paso de las moléculas de disolvente. La ósmosis, puede estudiarse utilizando un dispositivo experimental consistente en dos recintos α y β separados por una membrana semipermeable que se encuentran en un termostato (por lo que la temperatura de las regiones α y β es la misma), tal como se esquematiza en la Figura 9.4. El recinto α lo ocupa la disolución, en tanto que en β está contenido el disolvente puro y una vez alcanzada la situación de equilibrio, entre los recintos α y β se aprecia una diferencia de presión ΔP, a la que se denomina *presión osmótica*.

En este caso, la condición general de equilibrio (9.21) puede escribirse

$$\mu_1^{(\beta)}(T, P - \Delta P) = \mu_1^{(\alpha)}\left(T, P, x_1^{(\alpha)}\right) \tag{9.48}$$

que en forma diferencial se expresa

$$-\left(\frac{\partial \mu_1^*}{\partial P}\right)_T \mathrm{d}\Delta P = \left(\frac{\partial \mu_1^{(\alpha)}}{\partial x_1^{(\alpha)}}\right)_{T,P} \mathrm{d}x_1^{(\alpha)} \tag{9.49}$$

y al tener en cuenta la segunda de las ecuaciones (5.14) se convierte en

$$-v_1^* \mathrm{d}\Delta P = \left(\frac{\partial \mu_1^{(\alpha)}}{\partial x_1^{(\alpha)}}\right)_{T,P} \mathrm{d}x_1^{(\alpha)} \tag{9.50}$$

por lo que la presión osmótica viene dada por

$$\Delta P = -\int_1^{x_1^{(\alpha)}} \frac{1}{v_1^*}\left(\frac{\partial \mu_1^{(\alpha)}}{\partial x_1^{(\alpha)}}\right)_{T,P} \mathrm{d}x_1^{(\alpha)} \tag{9.51}$$

Para integrar la ecuación anterior puede recurrirse a las aproximaciones siguientes:

- *Disolvente incompresible*

$$\Delta P \cong -\frac{1}{v_1^*}\int_1^{x_1^{(\alpha)}} \left(\frac{\partial \mu_1^{(\alpha)}}{\partial x_1^{(\alpha)}}\right)_{T,P} \mathrm{d}x_1^{(\alpha)} \tag{9.52}$$

- *Disolución ideal*. Se utiliza la expresión (9.6)

$$\Delta P = -\frac{RT}{v_1^*}\int_1^{x_1^{(\alpha)}} \frac{1}{x_1^{(\alpha)}} \mathrm{d}x_1^{(\alpha)} = -\frac{RT}{v_1^*} \ln x_1^{(\alpha)} \tag{9.53}$$

- *Disolución muy diluida*. Se puede introducir la aproximación $\ln(1 - x_2) \cong -x_2$

$$\Delta P \cong \frac{RT}{v_1^*} x_2^{(\alpha)} \tag{9.54}$$

La expresión (9.54) se conoce como *ecuación de Van't Hoff*. Por otra parte, al considerar que la disolución es muy diluida, se verifica que $n_1 >> n_2$ y la fracción molar del soluto puede aproximarse por $x_2^{(l)} \cong n_2/n_1$ y (9.54) se convierte en

$$\Delta P \cong n_2 \frac{RT}{V} \tag{9.55}$$

donde se ha tenido en cuenta que $(v_1^*)^{(l)} \cong V/n_1$.

Se llega así a la conclusión de que, admitidas las aproximaciones enunciadas, el soluto se comporta en la disolución como un gas ideal que estuviera a la misma temperatura, ocupara el mismo volumen que la disolución y estuviera sometido a la presión ΔP.

EJERCICIOS DE AUTOEVALUACIÓN

Ejercicio A9.1

Se disuelven 300 g de sacarosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$) en 1 L de agua a 25 °C. Suponiendo que se forma una disolución ideal, determínense las variaciones de la entropía y de la función de Gibbs que acompañan al proceso de mezcla.

Ejercicio A9.2

A 358 K la presión de vapor del 1,2-dibromoetano es de 172 tor, en tanto que la del 1,2-dibromopropano es de 128 tor. Si se considera una disolución ideal, constituida por esas dos especies químicas, en la que la fracción molar del 1,2-dibromoetano es 0,6, se pide calcular:

a) La presión de la fase gaseosa en equilibrio con el líquido.
b) La composición de la fase gaseosa.

Ejercicio A9.3

A cierta temperatura la presión de vapor del benceno es 96,4 tor y la del tolueno 28,9 tor. Al mezclar 6 moles de benceno con 3 de tolueno, ¿a qué presión aparece la primera gota de líquido? ¿Cuál es su composición?

Ejercicio A9.4

Al disolver yoduro estánnico (SnI_4) en sulfuro de carbono (CS_2) se forma una disolución ideal. A 10 °C la saturación se alcanza cuando 100 g de disolución contienen 49,01 g de SnI_4, en tanto que 100 g de disolución saturada a 40 °C contiene 67,56 g de SnI_4.

Determínese a qué temperatura funde el SnI_4 y cuál es su entalpía de fusión.

Ejercicio A9.5

De acuerdo con las medidas de cierto autor, la presión de vapor del agua a 25 ^{o}C es 23,75 tor y, a esa misma temperatura, la presión parcial del agua en el vapor en equilibrio con una disolución acuosa de glicerina de densidad es 1,0017 g cm^{-3} es de 23,67 tor.

¿Cuál es el valor de la presión osmótica a 37 ^{o}C?

Capítulo 10

La disolución real

10.1. Desaparece la idealidad: aparecen los coeficientes de actividad.
10.1.1. Disolución cuyo soluto es un líquido volátil.
10.1.2. Disolución cuyo soluto es un gas.
10.1.3. Disolución cuyo soluto no es volátil.
10.2. Actividad de un componente en una disolución.
10.3. Cómo relacionar coeficientes de actividad mediante la relación de Gibbs-Duhem.
10.3.1. Cómo relacionar la actividad del soluto a partir de la del disolvente
10.4. Funciones de mezcla y de exceso.
Apéndice 10A. El coeficiente osmótico.

OBJETIVOS

General

Generalizar el formalismo de las disoluciones ideales, adaptándolo para poder estudiar cualquier disolución de no electrolitos.

Específicos

1. Establecer las leyes límite que satisface una disolución real.
2. Definir los coeficientes de actividad.
3. Introducir magnitudes asociadas con el límite de dilución infinita.
4. Definir la función actividad de los componentes de una disolución.
5. Proponer estados de referencia.
6. Relacionar los coeficientes de actividad de los componentes de la disolución.
7. Proponer expresiones de las funciones de mezcla de una disolución real.
8. Introducir las *funciones de exceso*.

PALABRAS CLAVE

Ley de Henry	Relación entre coeficientes de actividad
Leyes límite	Ebulloscopía
Coeficiente de actividad	Crioscopía
Límite de dilución infinita	Osmometría
Estados de referencia	Funciones de exceso
Relación de Gibbs-Duhem	Coeficiente osmótico

IDEAS BÁSICAS

La definición de disolución ideal propuesta en el Capítulo 9 exige que los potenciales químicos de todos sus componentes satisfagan (9.6). Para estudiar cómo la separación de la idealidad modifica la ecuación mencionada, se consideran dos situaciones límite descritas por las leyes fenomenológicas de Raoult y de Henry, respectivamente.

El método de trabajo se estructura en las etapas siguientes:

1. Se considera una disolución líquida y, a partir de información experimental, se extraen conclusiones generales acerca de la dependencia entre la presión parcial de un componente y su composición en la fase líquida.
2. Se deduce una expresión del potencial químico, valida para cualquier composición, generalizando expresiones válidas para las respectivas situaciones de alta y baja dilución.

10.1. Desaparece la idealidad: aparecen los coeficientes de actividad

Aceptando que el disolvente es un líquido volátil, la naturaleza de los solutos permite considerar las situaciones consideradas en la Tabla 10.1, donde en los casos 1 y 2 resulta inmediato relacionar P_i con $x_i^{(l)}$, pero no así cuando el soluto sea un sólido poco volátil (caso 3).

Tabla 10.1

DISOLVENTE (componente 1)	SOLUTO (componente i)	CASO
Líquido (VOLÁTIL)	Líquido (VOLÁTIL)	**1**
	Gas (VOLÁTIL)	**2**
	Sólido (NO VOLÁTIL)	**3**

10.1.1. Disolución cuyo soluto es un líquido volátil

El comportamiento de un soluto líquido que sea volátil y miscible con el disolvente en toda la gama de composiciones se esquematiza en la Figura 10.1. En ella se resalta la existencia de las dos situaciones límites siguientes:

- A concentración suficientemente alta del componente i, se verifica la ley de Raoult, es decir

$$P_i = P_i^* x_i^{(l)} \qquad (x_i^{(l)} \to 1) \tag{10.1}$$

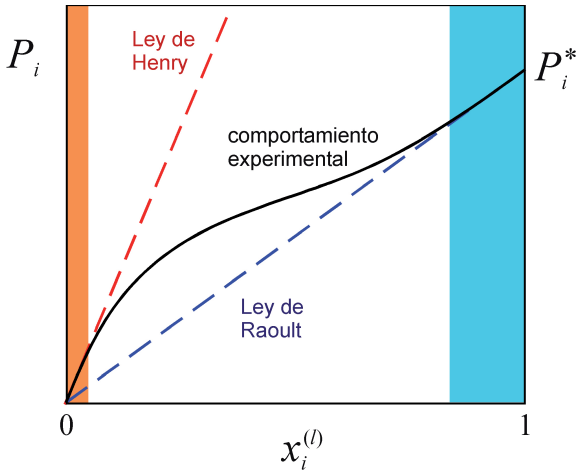

Figura 10.1. Comportamiento experimental de la presión de vapor de un componente en función de la composición del sistema. Nótese que las leyes de Raoult y de Henry están asociadas a situaciones límites de la concentración.

- A concentración suficientemente baja del componente i, existe proporcionalidad entre P_i y $x_i^{(l)}$, aunque la constante de proporcionalidad es diferente de P_i^*. Esta nueva relación se conoce como *Ley de Henry* y formalmente se expresa como

$$P_i = k_i x_i^{(l)} \qquad (x_i^{(l)} \to 0) \tag{10.2}$$

Coeficientes de actividad basados en la ley de Raoult

Para aquellas concentraciones en que se verifica la ley de Raoult, también se satisface la ecuación (9.5) y, por consiguiente, la expresión del potencial químico (9.5) es válida en el límite $x_i^{(l)} \to 1$, es decir

$$\mu_i^{(l)} = \left[\mu_i^*(T,P)\right]^{(l)} + RT \ln x_i^{(l)} \qquad (x_i^{(l)} \to 1) \tag{10.3}$$

La expresión anterior puede generalizarse para cualquier composición introduciendo un *coeficiente de actividad* γ_i, lo que permite escribir

$$\mu_i^{(l)} = \left[\mu_i^*(T,P)\right]^{(l)} + RT \ln\left(\gamma_i x_i^{(l)}\right) \qquad \forall x_i^{(l)} \tag{10.4}$$

Asimismo, las condiciones de equilibrio entre la disolución y la fase gaseosa, por una parte, y entre el líquido i puro y su vapor, por otra, vienen dadas por las igualdades

$$\mu_i^{(l)} = \mu_i^{(g)} \tag{10.5a}$$

$$\left(\mu_i^*\right)^{(l)} = \left(\mu_i^*\right)^{(g)} \tag{10.5b}$$

que, al considerar comportamiento ideal de los vapores y tener en cuenta (7.39b), se convierten en

$$\mu_i^{(l)} = \left(\mu_i^0\right)^{(g)} + RT \ln P_i \tag{10.6a}$$

$$\left(\mu_i^*\right)^{(l)} = \left(\mu_i^0\right)^{(g)} + RT \ln P_i^* \tag{10.6b}$$

Al sustituir (10.6a) y (10.6b) en (10.4), se llega al resultado

$$\gamma_i = \frac{P_i}{P_i^* x_i^{(l)}} \tag{10.7}$$

que permite relacionar el coeficiente de actividad de un componente con la composición, su presión parcial y su presión de vapor.

Ejercicio 10.1

A la presión de 24,78 kPa, una disolución constituida por benceno (componente 1) e isoctano (componente 2), cuya fracción molar de benceno es 0,9006, está en equilibrio con una fase gaseosa en la que la fracción molar del benceno es 0,6667. Sabiendo que las presiones de vapor del benceno y el isoctano son 17,38 kPa y 5,853 kPa, respectivamente, ¿cuánto valen sus coeficientes de actividad?

Solución

Si se recuerda la definición de presión parcial [ver (7.38)], la expresión (10.7) se transforma en

$$\gamma_i = \frac{P}{P_i^*}\frac{x_i^{(g)}}{x_i^{(l)}} \tag{10.7b}$$

Al particularizarla para $i = 1$ y sustituir en ella los datos del enunciado, se obtiene $\gamma_1 = 1{,}055$.

La presión del sistema es la suma de las presiones parciales de sus componentes; por consiguiente, al hacer uso de (10.7), es posible escribir

$$P = P_1 + P_2 = \gamma_1 x_1^{(l)} P_1^* + \gamma_2 \left(1 - x_1^{(l)}\right) P_2^* \tag{10.8}$$

que conduce al resultado $\gamma_2 = 14{,}21$.

Coeficientes de actividad basados en la ley de Henry

El intervalo de concentraciones en que se satisface la ley de Henry es más estrecho que el correspondiente a la ley de Raoult y, asimismo, la constante de Henry viene afectada por un error experimental importante; por ello, en la práctica es más cómodo y preciso trabajar con los coeficientes de actividad definidos a partir de la ley de Raoult. Sin embargo, las leyes de

Raoult y Henry poseen el mismo carácter de «leyes límites» y desde un punto de vista formal no existe ninguna objeción para definir coeficientes de actividad basados en la ley de Henry.

Al sustituir (10.2) en (10.6a), el potencial químico del componente i en el límite de alta dilución viene dado por la expresión

$$\mu_i^{(l)} = \left(\mu_i^0\right)^{(g)} + RT\ln\left(k_i x_i^{(l)}\right) \qquad \left(x_i^{(l)} \to 0\right) \tag{10.9a}$$

que puede escribirse en la forma equivalente

$$\mu_i^{(l)} = \left[\left(\mu_i^0\right)^{(g)} + RT\ln k_i\right] + RT\ln x_i^{(l)} \qquad \left(x_i^{(l)} \to 0\right) \tag{10.9b}$$

y al definir la magnitud

$$\tilde{\mu}_i(T,P) = (\mu_i^0)^{(g)} + RT\ln k_i \tag{10.10}$$

el potencial químico en el límite de alta dilución adopta la forma

$$\mu_i^{(l)} = \tilde{\mu}_i(T,P) + RT\ln x_i^{(l)} \qquad \left(x_i^{(l)} \to 0\right) \tag{10.11}$$

Tal y como se hizo para la ecuación (10.3), esta ecuación (10.11) puede generalizarse para cualquier valor de $x_i^{(l)}$ introduciendo el nuevo coeficiente de actividad $\tilde{\gamma}_i$. Así se llega a la expresión

$$\mu_i^{(l)} = \tilde{\mu}_i(T,P) + RT\ln\left(\tilde{\gamma}_i x_i^{(l)}\right) \qquad \forall x_i^{(l)} \tag{10.12}$$

válida para cualquier composición de la disolución y no sólo para el estrecho intervalo de composición en que se verifica la ley de Henry.

Para obtener la expresión homóloga de (10.7), se expresan de forma conjunta la condición de equilibrio (10.6a) y las ecuaciones (10.10) y (10.12), lo cual permite escribir

$$\left[\left(\mu_i^0\right)^{(g)} + RT\ln k_i\right] + RT\ln\left(\tilde{\gamma}_i x_i^{(l)}\right) = \left(\mu_i^0\right)^{(g)} + RT\ln P_i \tag{10.13}$$

y de forma inmediata se llega al resultado

$$\tilde{\gamma}_i = \frac{P_i}{k_i x_i^{(l)}} \tag{10.14}$$

que relaciona al coeficiente de actividad $\tilde{\gamma}_i$ con la composición, la presión parcial del componente y la constante de Henry k_i.

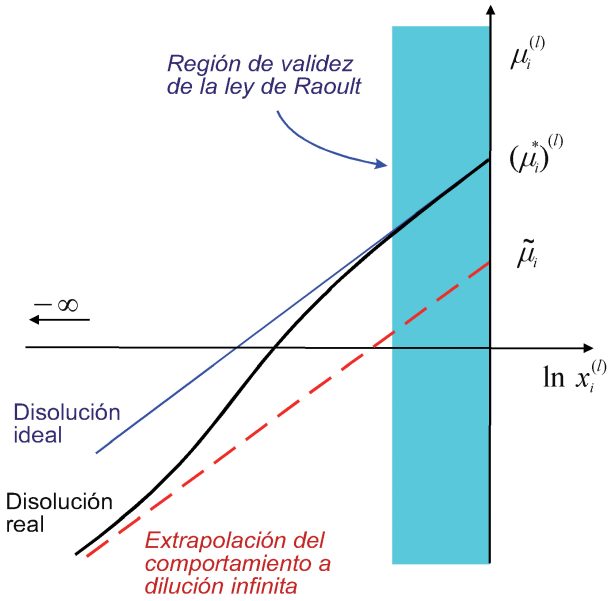

Figura 10.2. La curva representa los valores experimentales del potencial químico de un componente. La recta de trazo continuo corresponde a lo previsto por (10.4) y la línea de trazos a lo previsto por (10.11).

¿Qué conclusiones pueden extraerse para el potencial químico?

A diferencia de lo que sucede en el caso de la disolución ideal, para la que se conoce la dependencia funcional entre el potencial químico de un componente y la composición, en el caso real no se dispone de tal información y sólo las *leyes límite* reflejan comportamientos generales, comunes a todos los sistemas. Así, al fijar nuestra atención en la ecuación (10.3), comprobamos que se trata de una función lineal de $\ln x_i^{(l)}$ cuya representación en la Figura 10.2 es la recta de trazo continuo que tiene pendiente RT y ordenada en el origen $(\mu_i^*)^{(l)}$. En la región en que se verifica la ley de Raoult, la curva que representa el potencial químico real coincide con la recta y se separa de ella a medida que aumenta la concentración.

Un razonamiento análogo puede hacerse respecto a (10.11), que también es función lineal de $\ln x_i^{(l)}$ con pendiente RT. La representación gráfica de (10.11) es la recta de trazo discontinuo en la Figura 10.2 y es paralela a la correspondiente a la ley de Raoult (recta continua), ya que ambas poseen la misma pendiente. Por lo que respecta a la ordenada en el origen $\tilde{\mu}_i$ [definido por (10.10)], de la Figura 10.2 se establece la conclusión siguiente:

Significado de $\tilde{\mu}_i$

Es el potencial químico del *estado ficticio* obtenido al extrapolar a fracción molar unidad del componente i su comportamiento a dilución infinita.

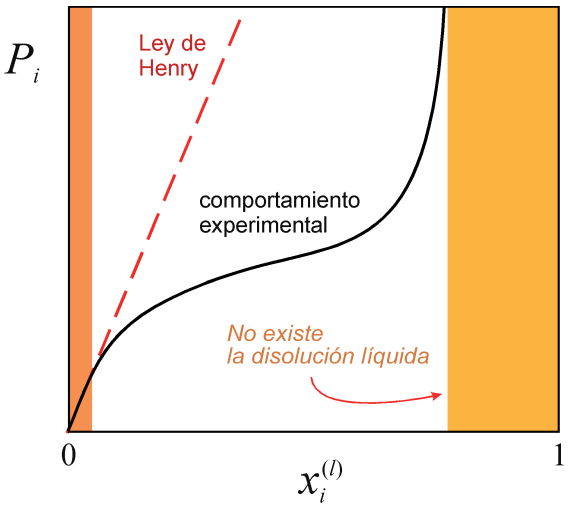

Figura 10.3. Comportamiento experimental de la presión parcial de un componente que, para las condiciones de presión y temperatura consideradas, no puede existir puro en el mismo estado de agregación que la disolución.

10.1.2. Disolución cuyo soluto es un gas

En el caso considerado anteriormente (soluto líquido, miscible con el disolvente para cualquier concentración) puede trabajarse indistintamente con los coeficientes de actividad γ_i o $\tilde{\gamma}_i$. Sin embargo, ese no es el caso si el soluto es un gas, que obviamente no tiene existencia como líquido puro en

las condiciones de presión y temperatura de la disolución; a bajas concentraciones de soluto pueden medirse las presiones parciales de los solutos y del disolvente, pero llegará un momento en que la fase líquida no admitirá más gas disuelto y se estará ante una situación como la que se esquematiza en la Figura 10.3, lo que pone de manifiesto que ahora sólo es posible introducir el coeficiente de actividad $\tilde{\gamma}_i$ definido mediante las ecuaciones (10.10), (10.12) y (10.14).

Con respecto a la expresión del potencial químico, la Figura 10.4 resalta la extrapolación que da lugar $\tilde{\mu}_i$ a y su asociación con un estado ficticio. En este orden de ideas, de la ecuación (10.11) resulta inmediato deducir

$$\tilde{\mu}_i(T,P) = \lim_{x_i^{(l)} \to 0} \left[\mu_i^{(l)} - RT \ln x_i^{(l)} \right] \tag{10.15}$$

que constituye una definición alternativa de $\tilde{\mu}_i$ mucho más general que (10.10), que puede utilizarse aunque no se disponga de datos de presión parcial.

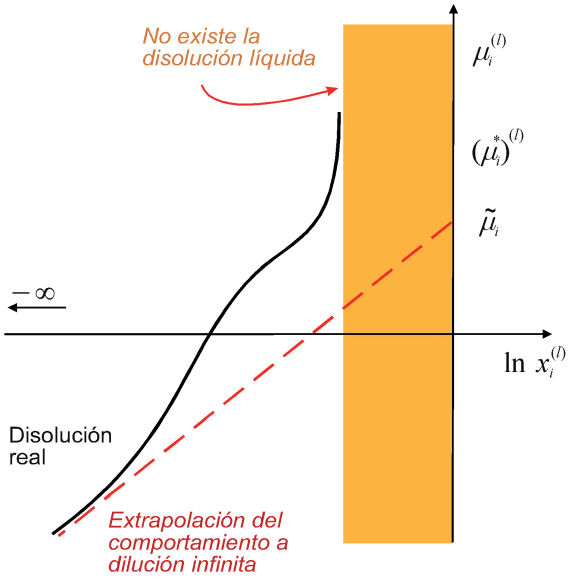

Figura 10.4. Potencial químico de un componente que, para las condiciones de presión y temperatura consideradas, no puede existir puro en el mismo estado de agregación que la disolución. En este caso no tiene sentido considerar la ley de Raoult.

Ejercicio 10.2

Se disuelve un gas (componente 2) en un líquido (componente 1) y se comprueba que los valores de la presión parcial P_2 del componente 2 se ajustan a la ecuación empírica

$$P_2 = \frac{a x_2^{(l)}}{b - x_2^{(l)}} \tag{10.16}$$

donde a y b son constantes.

¿Cuál es la dependencia del coeficiente de actividad del componente 2 con la composición?

Solución

En este caso resulta evidente que ha de utilizarse el coeficiente de actividad $\tilde{\gamma}_2$ vinculado con la ley de Henry. Para poder aplicar (10.14), previamente se calcula k_2 a partir de (10.2) y (10.16)

$$k_2 = \lim_{x_2^{(l)} \to 0} \frac{P_2}{x_2^{(l)}} = \lim_{x_2^{(l)} \to 0} \frac{a}{b - x_2^{(l)}} = \frac{a}{b} \tag{10.17}$$

Al sustituir el valor de la constante de Henry en la ecuación (10.14), se llega al resultado

$$\tilde{\gamma}_2 = \frac{b}{b - x_2^{(l)}} \tag{10.18}$$

expresión que es válida para $x_2^{(l)} < b$.

10.1.3. Disolución cuyo soluto no es volátil

Cuando el soluto i es una sustancia no volátil (caso típico de un sólido), no está presente en los vapores en equilibrio con la disolución y, en consecuencia, no tiene sentido utilizar la condición de equilibrio $\mu_i^{(l)} = \mu_i^{(g)}$, ni se dispone de valores de P_i con los que calcular la constante de Henry k_i. En

tales circunstancias, deja de ser válida (10.10) y no puede utilizarse (10.14) para determinar el coeficiente de actividad.

Desde un punto de vista formal, las limitaciones expuestas pueden superarse si se postula que el potencial químico de los solutos satisface las ecuaciones (10.12) y (10.15). Por supuesto, el potencial químico del disolvente también verifica las ecuaciones que acaban de mencionarse, aunque resulta evidente que es más cómodo tomar como referencia la ley de Raoult; por tal motivo, las expresiones (10.12) y (10.15) se reservan para solutos que no pueden existir como líquido puro en las condiciones de presión y temperatura de la mezcla.

Proposición

El potencial químico de cualquier componente de una disolución puede expresarse de acuerdo con las ecuaciones

$$\mu_i^{(l)} = \tilde{\mu}_i(T,P) + RT\ln\left(\tilde{\gamma}_i x_i^{(l)}\right) \qquad \forall x_i^{(l)} \tag{10.12}$$

$$\tilde{\mu}_i(T,P) = \lim_{x_i^{(l)}\to 0}\left[\mu_i^{(l)} - RT\ln x_i^{(l)}\right] \tag{10.15}$$

Si se considera de nuevo el caso de un soluto no volátil, la utilización directa de las ecuaciones (10.12) y (10.15) no es un procedimiento adecuado para determinar $\tilde{\gamma}_i$, por lo que debe recurrirse al método que se describe en el Apartado 10.3.1.

10.2. Actividad de un componente en una disolución

En el Capítulo 7 se definió la actividad del componente i de cualquier mezcla mediante la expresión

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT\ln a_i \tag{10.19}$$

donde la única restricción que se establece es que el potencial químico de referencia μ_i^0 solo dependa de la temperatura.

No existe un criterio único para establecer el estado de referencia, por lo que son posibles diferentes alternativas, dependiendo de la situación

física que se considere. Sin embargo, hay que tener presente que μ_i es una magnitud física independiente de la referencia adoptada; por ello, una vez elegido μ_i^0, los valores de las actividades quedan inseparablemente vinculados al estado de referencia adoptado, con la exigencia de que el valor de μ_i previsto por (10.19) sea el mismo para cualquier estado de referencia que se elija.

Tal y como se hizo en el caso de los gases, μ_i^0 es el potencial químico correspondiente a una determinada situación física del sistema cuando su presión sea la de referencia P^0 (generalmente P^0 = 1 atm). Puesto que toda la argumentación acerca de los coeficientes de actividad se ha basado en las leyes limite, parece lógico establecer los siguientes estados de referencia para los componentes de una disolución:

Estado de referencia basado en la ley de Raoult

$$\left[\mu_i^0(T)\right]^{(l)} = \left[\mu_i^*(T,P^0)\right]^{(l)} \tag{10.20}$$

Estado de referencia basado en la ley de Henry

$$\left[\tilde{\mu}_i^0(T)\right]^{(l)} = \tilde{\mu}_i(T,P^0) \tag{10.21}$$

Los valores de μ_i^0 y $\tilde{\mu}_i^0$ se relacionan con $(\tilde{\mu}_i^*)^{(l)}$ y $\tilde{\mu}_i$ a través de las ecuaciones

$$\left[\mu_i^0(T)\right]^{(l)} = \left[\mu_i^*(T,P^0)\right]^{(l)} = \left[\mu_i^*(T,P)\right]^{(l)} + \int_P^{P^0} \left(\frac{\partial \mu_i^*}{\partial P'}\right)_T \mathrm{d}P' \tag{10.22}$$

$$\left[\tilde{\mu}_i^0(T)\right]^{(l)} = \tilde{\mu}_i(T,P^0) = \tilde{\mu}_i(T,P) + \int_P^{P^0} \left(\frac{\partial \tilde{\mu}_i}{\partial P'}\right)_T \mathrm{d}P' \tag{10.23}$$

y las derivadas que aparecen en los integrandos [ver (7.31)] vienen dadas por

$$\left(\frac{\partial \mu_i^*}{\partial P}\right)_T = v_i^* \tag{10.24}$$

$$\left(\frac{\partial\tilde{\mu}_i}{\partial P}\right)_T = \left\{\frac{\partial}{\partial P}\lim_{x_i^{(l)}\to 0}\left[\mu_i^{(l)} - RT\ln x_i^{(l)}\right]\right\}_T = \\ = \lim_{x_i^{(l)}\to 0}\left(\frac{\partial\mu_i^{(l)}}{\partial P}\right)_T = \lim_{x_i^{(l)}\to 0}\bar{V}^{(l)} = \bar{V}_i^{\infty} \tag{10.25}$$

donde en la última ecuación se ha hecho uso de (10.15); asimismo, conviene resaltar que en (10.25) aparece la magnitud $\bar{V}_i^{\infty}$ cuyo significado físico es el de volumen molar parcial del componente i a dilución infinita.

Al expresar de forma conjunta (10.4), (10.22) y (10.24), por una parte y (10.12), (10.23) y (10.25), por otra, se llega a los resultados siguientes:

$$\mu_i^{(l)} = \left[\mu_i^0(T)\right]^{(l)} + RT\ln\left(\gamma_i\Gamma_i x_i^{(l)}\right) \tag{10.26a}$$

$$\mu_i^{(l)} = \tilde{\mu}_i^0(T) + RT\ln\left(\tilde{\gamma}_i\tilde{\Gamma}_i x_i^{(l)}\right) \tag{10.26b}$$

donde se han introducido las nuevas magnitudes

$$\Gamma_i = \exp\left[\frac{1}{RT}\int_{P^0}^{P} v_i^* \mathrm{d}P'\right] \tag{10.27a}$$

$$\tilde{\Gamma}_i = \exp\left[\frac{1}{RT}\int_{P^0}^{P} \bar{V}_i^{\infty} \mathrm{d}P'\right] \tag{10.27b}$$

Por consiguiente, al comparar las ecuaciones (10.26) con (10.19), se concluye que las respectivas actividades vienen dadas por

$$a_i^{(l)} = \gamma_i\Gamma_i x_i^{(l)} \tag{10.28a}$$

$$\tilde{a}_i^{(l)} = \tilde{\gamma}_i\tilde{\Gamma}_i x_i^{(l)} \tag{10.28a}$$

Con respecto a este resultado, conviene advertir que en algunos textos se propone como actividad el producto de la concentración por el coeficiente de actividad; desde el punto de vista práctico, no tiene consecuencias importantes si se trabaja a presión constante y $P \cong P^0$, pero sí da lugar a errores graves al estudiar cómo se comporta el sistema frente a cambios de presión (lo cual suele ser frecuente en los procesos químicos). En este mismo orden de ideas, ha de puntualizarse que, de acuerdo con (10.3) y

(9.5), el coeficiente de actividad de cualquier componente de una disolución ideal es la unidad; por consiguiente, la actividad de la especie i en una disolución ideal viene dada por $a_i^{(l)} = \Gamma_i x_i^{(l)}$ [ver (10.28a)] y sólo coincide con la concentración cuando la presión del sistema sea P^0.

10.3. Cómo relacionar coeficientes de actividad mediante la relación de Gibbs–Duhem

En el Capítulo 7 se dedujo la relación de Gibbs-Duhem [ver (7.16)] para un sistema constituido por C componentes

$$S\mathrm{d}T - V\mathrm{d}P + \sum_{i=1}^{C} n_i \mathrm{d}\mu_i = 0 \tag{10.29}$$

Si en lugar de un sistema multicomponente general, se considera una disolución binaria cuya temperatura y presión permanecen constantes, la relación de Gibbs–Duhem adopta la forma

$$n_1 \mathrm{d}\mu_1 + n_2 \mathrm{d}\mu_2 = 0 \qquad (T, P = \text{const}) \tag{10.30}$$

que haciendo uso de (10.19) y tras dividir por el número de moles total, adopta la forma

$$x_1^{(l)} \mathrm{d}\ln a_1 + x_2^{(l)} \mathrm{d}\ln a_2 = 0 \qquad (T, P = \text{const}) \tag{10.31}$$

igualdad que satisfacen cualquiera de las actividades a_i o $\tilde{a}_i$.

La relación de Gibbs-Duhem (10.31) puede escribirse en términos de los coeficientes de actividad, para lo cual basta sustituir (10.28) en (10.31) y tener en cuenta que Γ_i y $\tilde{\Gamma}_i$ sólo dependen de T y P; así se llega al resultado

$$x_1^{(l)} \mathrm{d}\ln \gamma_1 + x_2^{(l)} \mathrm{d}\ln \gamma_2 + \left[\mathrm{d}x_1^{(l)} + \mathrm{d}x_2^{(l)} \right] = 0 \qquad (T, P = \text{const}) \tag{10.32}$$

y teniendo en cuenta que $x_1^{(l)} + x_2^{(l)} = 1$, se convierte en

$$x_1^{(l)} \mathrm{d}\ln \gamma_1 + x_2^{(l)} \mathrm{d}\ln \gamma_2 = 0 \qquad (T, P = \text{const}) \tag{10.33}$$

que constituye una de las ecuaciones más importantes de la Termodinámica Química y permite relacionar los coeficientes de actividad del soluto y del disolvente de una disolución binaria, ya sean estos γ_i o $\tilde{\gamma}_i$.

Ejercicio 10.3

El coeficiente de actividad del soluto de una disolución binaria viene dado por (10.18). Dedúzcase la expresión de γ_1.

Solución

Al escribir de forma conjunta (10.18) y (10.33) se obtiene la siguiente expresión diferencial [para simplificar la notación se omiten los superíndices (*l*)]

$$\mathrm{d}\ln\gamma_1 = -\frac{x_2}{x_1}[-\mathrm{d}\ln(b-x_2)] = -\frac{x_2}{(1-x_2)(b-x_2)}\mathrm{d}x_2 \qquad (10.34)$$

de la que se sigue

$$\mathrm{d}\ln\gamma_1 = -\int\frac{x_2}{(1-x_2)(b-x_2)}\mathrm{d}x_2 \qquad (10.35)$$

De acuerdo con la técnica habitual de integración de funciones racionales, el integrando de (10.35) se descompone del modo siguiente:

$$\frac{x_2}{(1-x_2)(b-x_2)} = \frac{1}{b-1}\,\frac{1}{1-x_2} - \frac{b}{b-1}\,\frac{1}{b-x_2} \qquad (10.36)$$

con lo cual la integración es inmediata

$$\ln\gamma_1 = \left(\frac{1}{b-1}\right)\ln(1-x_2) - \left(\frac{b}{b-1}\right)\ln(b-x_2) + C \qquad (10.37)$$

Para determinar la constante de integración, se tiene en cuenta que para el disolvente puro (es decir, $x_2 = 0$) el coeficiente de actividad vale la unidad; por tanto

$$0 = -\left(\frac{b}{b-1}\right)\ln b + C \qquad (10.38)$$

de donde se obtiene *C*, que sustituido en (10.37) conduce al resultado

$$\ln\gamma_1 = \left(\frac{b}{b-1}\right)\ln\left[\frac{bx_1^{1/b}}{(b-1)+x_1}\right] \qquad (10.39)$$

10.3.1. Cómo determinar la actividad del soluto a partir de la del disolvente

La relación de Gibbs-Duhem (10.31) permite calcular la actividad de un soluto no volátil a partir de datos de la actividad del disolvente a diferentes concentraciones. En una disolución binaria, cuyo soluto no sea volátil, no puede determinarse la actividad del disolvente (componente 1) utilizando (10.7), ya que la fase gaseosa solo contiene componente 1 (con lo cual, $P_1 = 1$ para todas las composiciones). Para superar este obstáculo, se recurre a técnicas basadas en el equilibrio entre la disolución y una fase constituida por la especie 1 pura y, en tal sentido, puede recordarse lo expuesto en el Capítulo 9 acerca de la *crioscopía* (equilibrio con el componente 1 sólido), *ebulloscopía* (equilibrio con el componente 1 gas) y *osmometría* (equilibrio con el componente 1 líquido), que son casos particulares de la condición de equilibrio

$$\mu_1^{(l)} = \left(\mu_1^*\right)^{(\alpha)} \tag{10.40}$$

A partir de la igualdad anterior e introduciendo diferentes aproximaciones (constancia de entalpías de cambio de fase, dilución alta, etc.), se dedujeron las ecuaciones (9.31), (9.44) y (9.53), solo válidas para disoluciones ideales. Para el caso de disoluciones reales, un tratamiento homólogo permite relacionar la actividad del disolvente con el descenso crioscópico, el aumento ebulloscópico y la presión osmótica; aunque los cálculos no son especialmente complicados, sí poseen una cierta extensión y, por ello, se remite al lector a la bibliografía Criado-Sancho y Casas-Vázquez (2004), págs. 334-337 donde se hace una exposición detallada de los resultados y del método seguido. Así, para una disolución acuosa se llega a las ecuaciones:

- *Crioscopía*

$$\ln a_1^{(l)} = 9{,}685\times10^{-3}\,\Delta T - 4{,}941\times10^{-6}(\Delta T)^2 \tag{10.41}$$

- *Ebulloscopía*[1]

$$\ln a_1^{(l)} = -0{,}0352\Delta T + 1{,}123\times10^{-4}(\Delta T)^2 \tag{10.42}$$

[1] El aumento del punto de ebullición está más afectado por la presión que el descenso crioscópico. Por ello la crioscopía es una técnica más recomendable para determinar la actividad del disolvente.

- *Osmometría*

$$\ln a_1^{(l)} = -7{,}36\times10^{-4}\,\Delta P + 1{,}68\times10^{-8}(\Delta P)^2 \qquad (10.43)$$

donde la presión viene expresada en atm.

Una vez elegida una de las técnicas anteriores, se determina $a_1^{(l)}$ a diferentes concentraciones (previa medida de ΔT o ΔP) para obtener la actividad del soluto a partir (10.31)

$$\ln a_2 = \int \frac{x_1^{(l)}}{x_2^{(l)}} \mathrm{d}\ln a_1 \qquad (T, P = \text{const}) \qquad (10.44)$$

10.4. Funciones de mezcla y de exceso

Para una disolución real las funciones de mezcla, definidas en el Capítulo 7 a través de la igualdad (7.42a), se expresan en términos de los coeficientes de actividad. En efecto, de acuerdo con la definición de función de mezcla, la magnitud $\Delta_m g$ viene dada por

$$\Delta_m g = \sum_{i=1}^{C} x_i \left(\mu_i - \mu_i^*\right) \qquad (10.45)$$

y al sustituir en ella la expresión (10.4) se llega al resultado

$$\Delta_m g = RT \sum_{i=1}^{C} x_i \ln(\gamma_i x_i) \qquad (10.45)$$

Por su parte, la entropía y el volumen de mezcla vienen dados por:

$$\Delta_m s = -\left(\frac{\partial \Delta_m g}{\partial T}\right)_P = -R\sum_{i=1}^{C} x_i \ln\left(x_i\gamma_i\right) - RT\sum_{i=1}^{C} x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_P \qquad (10.46)$$

$$\Delta_m v = \left(\frac{\partial \Delta_m g}{\partial P}\right)_T = RT\sum_{i=1}^{C} x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P}\right)_T \qquad (10.47)$$

y de estos resultados se obtiene de forma inmediata la entalpía de mezcla

$$\Delta_{\mathrm{m}} h = \Delta_{\mathrm{m}} g + T\Delta_{\mathrm{m}} s = -RT^2 \sum_{i=1}^{C} x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_P \tag{10.48}$$

A diferencia de lo que sucede para las disoluciones ideales, la entalpía y el volumen de mezcla de una disolución real no son necesariamente nulos, por lo que el proceso de mezcla de las especies puras para dar lugar a la disolución viene acompañado de calor y de variación de volumen.

Para cuantificar la separación de la idealidad de una disolución, se introducen las denominadas *funciones de exceso*, definidas como la diferencia entre el valor de la función de mezcla y el que tendría en una disolución ideal. Es decir:

Función de exceso

Dada magnitud extensiva Y, la correspondiente *función de exceso* (referida a 1 mol de mezcla) se define de acuerdo con la igualdad

$$y^E = \Delta_{\mathrm{m}} y - \left(\Delta_{\mathrm{m}} y \right)_{\mathrm{ideal}} \tag{10.49}$$

Al particularizar (10.49) para el caso de la función de Gibbs, se obtiene la expresión

$$g^E = RT \sum_{i=1}^{C} x_i \ln \gamma_i \tag{10.50}$$

a partir de la cual se deducen las expresiones de las restantes funciones de exceso

$$s^E = -R \sum_{i=1}^{C} x_i \ln \gamma_i - RT \sum_{i=1}^{C} x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_P \tag{10.51}$$

$$v^E = RT \sum_{i=1}^{C} x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_T \tag{10.52}$$

$$h^E = -RT^2 \sum_{i=1}^{C} x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_P \tag{10.53}$$

Las magnitudes de exceso tienen una gran importancia en Termodinámica Química. Puesto que su estudio detallado requiere una extensión no propia de un curso introductorio, se remite al lector interesado a bibliografía más especializada [McGlashan (1979), págs. 241-250], [Wood y Battino (1990), pág. 175] [Criado-Sancho y Casas-Vázquez (2004), págs. 352-364].

APÉNDICE 10A

El coeficiente osmótico

Para una disolución ideal cuya presión sea próxima P^0, la actividad de cada uno de los componentes coincide con su fracción molar. Por consiguiente, el disolvente (componente 1) de cualquier disolución binaria real suficientemente diluida, satisface la ley de Raoult y pueden introducirse las aproximaciones siguientes:

$$a_1 \cong x_1 \qquad\qquad m \cong \frac{1000}{M_1} x_2 \tag{10A.1}$$

donde m es la *molalidad*[2] y M_1 la masa molecular del disolvente. La segunda expresión se obtiene a partir de (9.37) tras tener en cuenta que en una disolución diluida el número de moles total es muy próximo a n_1.

Asimismo, para las condiciones de dilución consideradas puede escribirse

$$\ln a_1 \cong \ln x_1 = \ln(1 - x_2) \cong -x_2 \cong -\frac{M_1}{1000} m \tag{10A.2}$$

resultado que se generaliza para cualquier composición introduciendo un coeficiente corrector, que tiene en cuenta la desviación de la Ley de Raoult del disolvente. Así se puede escribir

$$\ln a_1 = -\frac{M_1}{1000} m\phi \tag{10A.3}$$

donde ϕ es el *coeficiente osmótico*.

---

[2] En el caso de solutos que experimenten disociación (electrolitos), es conveniente utilizar la molalidad, en lugar de la fracción molar, ya que esta última viene afectada por la disociación.

Al tener en cuenta las ecuaciones (10.31), (9.37) y (10A.3), la ecuación de Gibbs-Duhem adopta la forma

$$\mathrm{d}(\phi m) - m\,\mathrm{d}\ln(\gamma_2 m) = 0 \tag{10A.4}$$

y el coeficiente de actividad del soluto (referido a la escala molal) viene dado por

$$\ln\gamma_2 = (\phi\text{-}1) + \int_0^m (\phi\text{-}1)\,\mathrm{d}(\ln m) \tag{10A.5}$$

Esta última ecuación permite determinar el coeficiente de actividad del soluto a partir de medidas del coeficiente osmótico. Como técnicas experimentales para determinar ϕ se han mencionado en este capítulo la *crioscopía*, la *ebulloscopía* y la *osmometría* y en el caso de que sea agua el disolvente [Criado-Sancho y Casas-Vázquez (2004) págs. 334-337, 345], pueden utilizarse las relaciones siguientes:

- *Crioscopía*

$$\phi = -0{,}538\frac{\Delta T}{m} + 2{,}745\times10^{-4}\frac{(\Delta T)^2}{m} \tag{10A.6}$$

- *Ebulloscopía*

$$\phi = 1{,}956\frac{\Delta T}{m} - 6{,}2345\times10^{-3}\frac{(\Delta T)^2}{m} \tag{10A.7}$$

- *Osmometría*

$$\phi = 0{,}0409\frac{\Delta P}{m} - 9{,}33\times10^{-7}\frac{(\Delta P)^2}{m} \tag{10A.8}$$

Conviene puntualizar que la integración en (10A.5) presenta problemas de convergencia en las proximidades de $m = 0$, lo que obliga a recurrir a los artificios de cálculo que se describen en [Klotz y Rosenberg (1977), pág. 386], [Criado-Sancho y Casas-Vázquez (2004), pág. 340]; asimismo, en esta última referencia se hace una exposición extensa y detallada de la determinación de coeficientes de actividad.

EJERCICIOS DE AUTOEVALUACIÓN

Ejercicio A10.1

Efectúese la crítica de las proposiciones siguientes:

a) Sean cuales sean las condiciones de presión y temperatura de una disolución ideal, la actividad de un componente en la fase líquida coincide con su fracción molar.
b) Para las disoluciones ideales el valor de cualquier función de exceso es cero.
c) La condición de equilibrio de cualquier disolución es que se verifique $a_i^{(l)} = x_i^{(g)}$ para todos y cada uno de los componentes.
d) La fase gaseosa en equilibrio con una disolución no puede considerase como ideal, salvo que la disolución posea comportamiento ideal.

Ejercicio A10.2

Efectúese la crítica de las proposiciones siguientes:

a) Si para una disolución binaria real se conoce la dependencia con la composición de uno de los coeficientes de actividad, la correspondiente al otro componente solo puede determinarse efectuando medidas en el laboratorio.
b) La función $\tilde{\mu}_i$ es el potencial químico del componente i a dilución infinita.
c) La función $\tilde{\mu}_i$ corresponde a un estado ficticio, que corresponde a extrapolar para el componente i puro el comportamiento que tendría a dilución infinita.
d) La expresión

$$\mu_i^{(l)} = (\mu_i^*)^{(l)} + RT \ln(P_i / P_i^*)$$

solo es válida para disoluciones ideales.

Ejercicio A10.3

Con respecto al estado de referencia basado en la ley de Henry, puede afirmarse que:

a) Se trata de un estado hipotético, definido al extrapolar a dilución infinita el comportamiento de la disolución a presión P^0.
b) Se refiere a la disolución a dilución infinita y presión P^0.
c) Se trata de un estado hipotético, definido al extrapolar a $x_i^{(l)} = 1$ el comportamiento de la disolución en el límite de dilución del componente i a presión P^0.
d) Se trata de un estado hipotético, que supone que a la presión P^0 y dilución infinita la disolución se comporta como ideal.

Ejercicio A10.4

La presión de la disolución constituida por acetona (componente 1) y sulfuro de carbono (componente 2) a una cierta temperatura es de $8{,}73 \times 10^4$ Pa. En estas condiciones, la presión parcial de la acetona en la fase gaseosa es $2{,}89 \times 10^4$ Pa.

Sabiendo que los valores de la presión de vapor de la acetona y del sulfuro de carbono son $4{,}46 \times 10^4$ Pa y $6{,}66 \times 10^4$ Pa, respectivamente. ¿Cuánto vale la actividad de los componentes de la disolución en esas condiciones?

Ejercicio A10.5

Considérense 5 L de agua a 25 °C en contacto con aire, siendo 10 atm la presión total a que está sometido el sistema. Sabiendo que la presión de vapor a esa temperatura es 23,75 tor y la constante de Henry del nitrógeno $8{,}92 \times 10^4$ atm

a) Cuántos gramos de nitrógeno se disuelven en el agua.
b) Qué volumen ocuparía a 1 atm el nitrógeno disuelto.

Ejercicio A10.6

Dedúzcase la ecuación que permite conocer cómo varía el coeficiente de actividad al modificar la temperatura.

Ejercicio A10.7

Considérese una disolución binaria, para la que cada componente se define el cociente de composiciones $r_i = x_i^{(l)} / x_i^{(g)}$. Demuéstrese que, cuando se mantiene constante la presión, la variación de r_i con la temperatura viene dada por

$$\left(\frac{\partial \ln r_i}{\partial T} \right)_P = \frac{\bar{H}_i^{(l)} - (h_i^*)^{(g)}}{RT^2}$$

Capítulo 11

Sistemas reaccionantes

11.1. El balance inherente a toda reacción química.
11.2. Concepto de magnitud de reacción.
    11.2.1. Magnitudes de reacción en mezclas gaseosas ideales.
11.3. Equilibrio químico.
    11.3.1. Conclusiones que pueden extraerse de las condiciones de equilibrio químico.
    11.3.2. Dependencia de la constante de equilibrio con la temperatura.
11.4. Combinación de reacciones.
    11.4.1. Reacción de formación.
11.5. Estudio de algunos tipos de reacciones.

OBJETIVOS

General

Establecer la relación entre la composición de un sistema reaccionante y las condiciones de presión y temperatura

Específicos

1. Introducir el concepto de magnitud de reacción.
2. Explicitar los procesos que se dan en un sistema reaccionante.
3. Establecer qué se entiende por equilibrio químico.
4. Definir la constante de equilibrio.
5. Estudiar cómo varía la constante de equilibrio con la temperatura.
6. Desglosar un proceso químico en combinación de reacciones.
7. Introducir el concepto de magnitud de formación.

PALABRAS CLAVE

Reacción química	Principio de Le Chatelier
Coeficiente estequiométrico	Constante de equilibrio
Grado de avance de reacción	Combinación de reacciones
Magnitud de reacción	Ley de Hess
«Calor de reacción»	Reacción de formación
Fuerza de reacción	Reacción de combustión
Equilibrio químico	

IDEAS BÁSICAS

Para estudiar la reacción química desde un punto de vista termodinámico, la primera consideración que ha de tenerse presente, no por obvia menos importante de resaltar, es que cualquier sistema en el que se den reacciones químicas posee, necesariamente, carácter pluricomponente. Tal circunstancia constituye una condición previa, que exige que el formalismo desarrollado en el Capítulo 7 sea aplicable a los sistemas reaccionantes y, a tal efecto, en el estudio de tales sistemas han de adoptarse como punto de partida las ideas siguientes:

- Cualquier magnitud extensiva Y puede expresarse como función de la temperatura, la presión y la composición

$$Y = Y(T, P, n_1, \ldots, n_C) \tag{11.1}$$

- Cada magnitud extensiva está asociada con la respectiva magnitud molar parcial

$$\bar{Y}_i = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_k} \qquad (i = 1, \ldots, C) \tag{11.2}$$

- Al modificarse T, P, y la composición, la variación que experimenta la magnitud Y viene dada por

$$\mathrm{d}Y = \left(\frac{\partial Y}{\partial T} \right)_{P,n_i} \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial Y}{\partial P} \right)_{T,n_i} \mathrm{d}P + \sum_{i=1}^{C} \bar{Y}_i \mathrm{d}n_i \tag{11.3}$$

11.1. El balance inherente a toda reacción química

Posiblemente, a todos los lectores les resulte familiar la ecuación química que da razón de la formación de amoniaco a partir de nitrógeno e hidrógeno, así como el «ajuste» plasmado en los *coeficientes estequiométricos* que preceden a cada especie química

$$\begin{array}{ccccc} N_2(g) & + & 3H_2(g) & \rightarrow & 2NH_3(g) \\ n_{N_2}(0)-\xi & & n_{H_2}(0)-3\xi & & n_{NH_3}(0)+2\xi \end{array}$$

donde debajo de cada uno de los reactivos y del producto se indica el respectivo número de moles

$$n_{N_2}(\xi)=n_{N_2}(0)-\xi \qquad n_{H_2}(\xi)=n_{H_2}(0)-3\xi \qquad n_{NH_3}(\xi)=n_{NH_3}(0)+2\xi$$

siendo $n_i(0)$ es el número de moles de la especie i presentes al comienzo del proceso y al parámetro ξ se le denomina *grado de avance de reacción*.

Si en lugar del caso anterior, se considera un sistema reaccionante genérico, lo primero que ha de puntualizarse es que entre las C especies químicas de que consta el sistema pudieran existir *sustancias inertes*, en cuyo caso solo N especies químicas ($N < C$) participarían en la reacción; sin embargo, para simplificar el tratamiento, en lo sucesivo se supone que todas las sustancias presentes actúan ya sea como reactivos o como productos y para el sistema constituido por las especies químicas $B_1,...,B_C$ se considerará la reacción

$$\sum_{i=1}^{C} \nu_i B_i(b_i)=0 \tag{11.4}$$

donde (b_i) indica el estado de agregación de la especie y ν_i es el correspondiente coeficiente estequiométrico (negativo para los reactivos y positivo para los productos); asimismo, el número de moles de cada especie química se expresa en función del grado de avance de la reacción

$$n_i(\xi)=n_i(0)+\nu_i\xi \qquad (i=1,\ldots,C) \tag{11.5}$$

La dependencia del número de moles con respecto a ξ implica que $\{n_1,\ldots,n_C\}$ no constituye un conjunto de variables de estado independientes y, en lugar de (11.1), ha de considerarse la dependencia funcional

$$Y = Y\left[T, P, n_1(\xi), \ldots, n_C(\xi)\right] \equiv Y\left[T, P, \xi\right] \tag{11.6}$$

lo que formalmente implica que el sistema reaccionante posee 3 grados de libertad, a diferencia de los $C + 2$ grados de libertad del sistema pluricomponente no reaccionante.

Asimismo, al efectuar la diferencial en (11.5) se obtiene la igualdad

$$\mathrm{d}n_i = \nu_i \mathrm{d}\xi \qquad (i = 1, \ldots, C) \tag{11.7}$$

que sustituida en (11.3), permite escribir

$$\mathrm{d}Y = \left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_{P,\xi} \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial Y}{\partial P}\right)_{T,\xi} \mathrm{d}P + \left(\sum_{i=1}^{C} \nu_i \overline{Y}_i\right) \mathrm{d}\xi \tag{11.8}$$

11.2. Concepto de magnitud de reacción

Al tener en cuenta la no independencia del conjunto $\{n_1, \ldots, n_C\}$, se estableció la expresión diferencial (11.8), que puede escribirse en la forma más compacta

$$\mathrm{d}Y = \left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_{P,\xi} \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial Y}{\partial P}\right)_{T,\xi} \mathrm{d}P + \Delta\overline{Y}\, \mathrm{d}\xi \tag{11.9}$$

con lo que se introduce una nueva función termodinámica $\Delta\overline{Y}$, a la que se denominará *magnitud de reacción*. Si se comparan (11.8) y (11.9), resulta inmediato que $\Delta\overline{Y}$ coincide con el sumatorio que aparece en (11.8); asimismo, al tener en cuenta que (11.9) da razón de la existencia de la relación funcional $Y = Y[T,P,\xi]$, se pone de manifiesto que $\Delta\overline{Y}$ también puede definirse como la derivada de Y con respecto a ξ al permanecer constantes la temperatura y la presión[1]. Por consiguiente, se introducen las definiciones siguientes:

[1] El tratamiento puede extenderse a reacciones que transcurren en condiciones distintas de presión y temperatura constantes [Gerhartl (1994)].

Magnitud de reacción

Dada una magnitud termodinámica extensiva Y, se define la correspondiente magnitud de reacción de acuerdo con cualquiera de las igualdades:

Definición 11.1

$$\Delta\bar{Y} = \sum_{i=1}^{C} \nu_i \bar{Y}_i \tag{11.10}$$

Definición 11.2

$$\Delta\bar{Y} = \left(\frac{\partial Y}{\partial \xi}\right)_{T,P} \tag{11.11}$$

Acerca de $\Delta\bar{Y}$ conviene puntualizar que el símbolo Δ no debe interpretarse como el incremento experimentado por la magnitud Y desde el comienzo de la reacción ($\xi = 0$) hasta que su grado de avance alcance el valor ξ [Spencer (1974); (1999)], [Treptow (1996)]. Esta puntualización tiene en cuenta que la reacción química no solo viene acompañada de un cambio de composición del sistema, sino que éste experimenta procesos de mezcla, así como modificaciones de presión y temperatura [David (1988); MacDonald (1990)], tal y como se esquematiza en el diagrama de la Figura 11.1, en el que se pone de manifiesto que la reacción está asociada con el proceso termodinámico

$$Y[T_1, P_1, \xi = 0] \rightarrow Y[T, P, \xi] \tag{11.12}$$

donde con el subíndice 1 se hace referencia a los valores iniciales de presión y temperatura. Por consiguiente, la variación experimentada por Y en el proceso viene dada por el balance

$$\Delta_r Y = Y[T, P, \xi] - Y[T_1, P_1, \xi = 0] \tag{11.13}$$

lo que pone de manifiesto la diferencia entre $\Delta_r Y$ y el $\Delta\bar{Y}$ definido anteriormente. En Criado-Sancho (2001), pág. 557 se deducen las expresiones explícitas de $\Delta_r G$ y $\Delta_r H$ tanto para reacciones en fase gaseosa, como para las que tienen lugar en disolución.

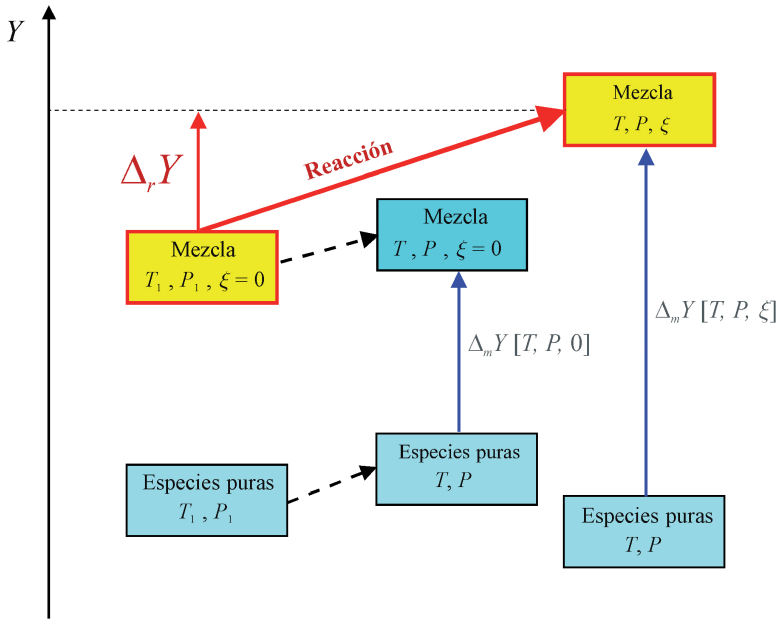

Figura 11.1. Procesos que tienen lugar en un sistema reaccionante.

Para obtener expresiones explícitas de las magnitudes de reacción, se comienza por particularizar (11.10) para el caso de la función de Gibbs (recuérdese que $\bar{G}_i \equiv \mu_i$) y escribir el potencial químico en términos de la actividad [véase (7.56)]; es decir

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln a_i \tag{11.14}$$

con lo cual se llega al resultado

$$\Delta\bar{G} = \Delta\bar{G}^0(T) + RT \sum_{i=1}^{C} \nu_i \ln a_i \tag{11.15}$$

donde se ha introducido la función de Gibbs de reacción tipo

$$\Delta\bar{G}^0(T) = \sum_{i=1}^{C} \nu_i \mu_i^0(T) \tag{11.16}$$

Al hacer uso de las ecuaciones (5.14) y (5.20b), la entropía, volumen y entalpía de reacción vienen dadas por

$$\Delta\bar{S} = \Delta\bar{S}^0(T) - R\sum_{i=1}^{C} \nu_i \ln a_i - RT\sum_{i=1}^{C} \nu_i \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial T}\right)_{P,\xi} \tag{11.17}$$

$$\Delta\bar{V} = RT\sum_{i=1}^{C} \nu_i \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial P}\right)_{T,\xi} \tag{11.18}$$

$$\Delta\bar{H} = \Delta\bar{H}^0(T) - RT^2\sum_{i=1}^{C} \nu_i \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial T}\right)_{P,\xi} \tag{11.19}$$

donde las *magnitudes de reacción tipo* $\Delta\bar{Y}^0$ vienen dadas por

$$\Delta\bar{Y}^0(T) = \sum_{i=1}^{C} \nu_i Y_i^0(T) \qquad (Y = G,S,H) \tag{11.20}$$

y son función de la temperatura, únicamente.

De entre las magnitudes anteriores la más familiar para los químicos es la entalpía de reacción; en ocasiones, por inercia histórica, se hace referencia a ella como «calor de reacción», que es una denominación a la que pueden formularse reparos serios y que no se recomienda utilizar.

Por otra parte, en el capítulo 7 se hizo referencia al «trabajo químico», como aquel asociado con los cambios de composición del sistema [Alberty (2001)]. En la referencia que acaba de citarse se distingue entre los cambios de composición en ausencia de reacciones químicas y los que tienen lugar en sistemas reaccionantes; ello puede dar lugar a que se considere un «trabajo de reacción», cuya expresión se deduce a partir de las ecuaciones (7.9) y (11.7)

$$đW_{\text{reac}} = \sum_{i=1}^{C} \mu_i \mathrm{d}n_i = \left(\sum_{i=1}^{C} \nu_i \mu_i\right) \mathrm{d}\xi \tag{11.21}$$

que, recordando (11.10), puede escribirse en términos de la función de Gibbs de reacción

$$đW_{\text{reac}} = \Delta\bar{G}\,\mathrm{d}\xi \tag{11.22}$$

Independientemente de que se formulen las mismas objeciones que se expusieron en el Capítulo 7 acerca del «trabajo químico», desde un punto de vista formal puede establecerse un paralelismo entre $\Delta\bar{G}$ y una fuerza mecánica [Glass y DeKock (1998)], lo que permite atribuir a $\Delta\bar{G}$ el significado de *fuerza generalizada*, en el sentido que se dio a este término en el Capítulo 1 [ver ecuación (1.4)].

11.2.1. Magnitudes de reacción en mezclas gaseosas ideales

De acuerdo con lo expuesto en el Capítulo 7, basta comparar las ecuaciones (7.39b) y (7.56) para concluir que la actividad de cualquier gas en una mezcla ideal coincide con su presión parcial; es decir:

$$(a_i)_{\text{ideal}} = P_i \equiv x_i P \tag{11.23}$$

por lo que basta sustituir esta ecuación en las expresiones (11.15), (11.17)-(11.19) para llegar a los resultados siguientes

$$\Delta\bar{G} = \Delta\bar{G}^0(T) + RT\sum_{i=1}^{N} \nu_i \ln P_i \tag{11.24}$$

$$\Delta\bar{S} = \Delta\bar{S}^0(T) - R\sum_{i=1}^{N} \nu_i \ln P_i \tag{11.25}$$

$$\Delta\bar{V} = \frac{RT}{P}\sum_{i=1}^{N} \nu_i \tag{11.26}$$

$$\Delta\bar{H} = \Delta\bar{H}^0(T) \tag{11.27}$$

que ponen de manifiesto que para reacciones entre gases ideales la entalpía de reacción coincide con la entalpía de reacción tipo; por consiguiente, en situaciones no demasiado alejadas de la idealidad la medida directa de la entalpía de reacción permite una estimación razonable del valor de $\Delta\bar{H}^0$. Por supuesto [ver (11.24) y (11.25)], esta conclusión no puede extenderse ni a la función de Gibbs ni a la entropía de reacción.

11.3. Equilibrio químico

El carácter de «fuerza de reacción» que (11.22) otorga a la función de Gibbs de reacción, permite establecer como condición necesaria de equilibrio químico la anulación de $\Delta\bar{G}$. Por otra parte, si en lugar de la magnitud genérica Y se utiliza la función de Gibbs en (11.9), la expresión diferencial adopta la forma

$$\mathrm{d}G = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,\xi} \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,\xi} \mathrm{d}P + \Delta\bar{G}\mathrm{d}\xi \tag{11.28}$$

lo que pone de manifiesto que la igualdad $\Delta\bar{G} = 0$ también es condición de existencia de extremo de G a presión y temperatura constantes. Por otra parte, en el Capítulo 5 se estableció que la función de Gibbs alcanza un mínimo en el equilibrio cuando T y P permanecen constantes; tal carácter de mínimo exige que se satisfagan las condiciones

$$\text{Equilibrio químico} \quad \begin{cases} (\partial G / \partial \xi)_{T,P} = 0 \\ \left(\partial^2 G / \partial \xi^2\right)_{T,P} > 0 \end{cases} \tag{11.29}$$

que, al tener en cuenta (11.11), pueden escribirse en términos de $\Delta\bar{G}$

$$\text{Equilibrio químico} \quad \begin{cases} \Delta\bar{G} = 0 \\ \left(\partial \Delta\bar{G} / \partial \xi\right)_{T,P} > 0 \end{cases} \tag{11.30}$$

Haciendo uso de la ecuación (11.15), las condiciones de equilibrio (11.30) pueden formularse en función de las actividades y llegar a las expresiones siguientes:

$$\frac{\Delta\bar{G}^0(T)}{RT} + \sum_{i=1}^{C} \nu_i \ln a_i = 0 \tag{11.31}$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial \xi}\Delta\bar{G}\right)_{T,P} = RT \sum_{i=1}^{C} \nu_i \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial \xi}\right)_{T,P} > 0 \tag{11.32}$$

11.3.1. Conclusiones que pueden extraerse de las condiciones de equilibrio químico

La igualdad (11.31) constituye una relación funcional del tipo $\Theta(T,P,\xi) = 0$, donde $\Theta(T,P,\xi)$ viene dada por

$$\Theta(T,P,\zeta) \equiv \frac{\Delta\bar{G}^0(T)}{RT} + \sum_{i=1}^{C} \nu_i \ln a_i \qquad (11.33)$$

***Conclusión* 1**

La primera conclusión que se sigue de (11.31) es la existencia de una dependencia funcional $\xi = \xi(T,P)$ en el equilibrio. Esto quiere decir que para cada pareja de valores (T,P), el grado de avance de reacción (es decir, la composición del sistema) posee un valor perfectamente definido cuando la reacción alcanza el equilibrio; desde un punto de vista formal, puede afirmarse que $\Theta(T,P,\xi) = 0$ se corresponde con una superficie, lugar geométrico de los valores de la función $\xi = \xi(T,P)$, tal como la que se muestra en la Figura 11.2.

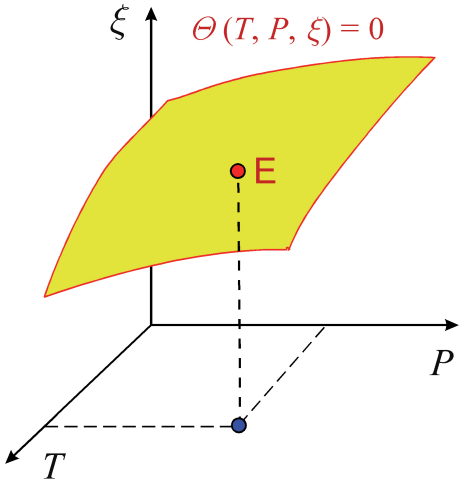

Figura 11.2. La existencia de una dependencia funcional $\xi = \xi(T,P)$ en el equilibrio, implica que en tal situación el grado de avance de reacción es función de la temperatura y de la presión.

La función $\xi=\xi(T,P)$ está definida en *forma implícita* a partir $\Theta(T,P,\xi) = 0$, aunque no resulta trivial disponer de su expresión analítica;

sin embargo, ello no impide que sea posible determinar cómo se «desplaza el equilibrio» al variar la presión y la temperatura. Los detalles de cálculo se explican en Criado-Sancho y Casas-Vázquez (2004), pág. 410 donde se llega a las expresiones que dan razón de la variación de ξ provocada por cambios en la temperatura y presión del sistema

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta \bar{H}}{T}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)^{-1}_{T,P} \tag{11.34}$$

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial P}\right)_T = -\Delta \bar{V}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)^{-1}_{T,P} \tag{11.35}$$

Teniendo en cuenta que la segunda de las condiciones (11.29) garantiza que $(\partial^2 G/\partial \xi^2)_{T,P}$ es siempre positiva, las ecuaciones anteriores permiten concluir que un aumento de temperatura da lugar a un incremento de ξ del mismo signo que la entalpía de reacción, en tanto que los aumentos de presión provocan en ξ cambios de signo opuesto al de $\Delta \bar{V}$. Los criterios anteriores se conocen en la bibliografía como *Principio de Le Chatelier*.

Conclusión 2

La expresión (11.31) puede reescribirse del modo siguiente:

$$\prod_{i=1}^{C} a_i^{\nu_i} = K(T) \tag{11.36}$$

donde se ha introducido la magnitud termodinámica que se define a continuación

Constante de equilibrio

La *constante de equilibrio* K viene dada por la igualdad

$$\ln K = -\frac{\Delta \bar{G}^0(T)}{RT} \tag{11.37}$$

y únicamente depende de la temperatura.

La relación (11.36) implica una conclusión muy importante desde el punto de vista químico, ya que aun cuando las actividades dependen de la presión, temperatura y composición, al operar con ellas tal y como se indica en el primer miembro de (11.36) se «construye» una función (la constante de equilibrio) que sólo depende de la temperatura[2].

11.3.2. Dependencia de la constante de equilibrio con la temperatura

Al derivar los dos miembros de la igualdad (11.37) y tener en cuenta (5.20b) se obtiene la expresión que predice cómo varía la constante de equilibrio al modificar la temperatura

$$\frac{\mathrm{d}\ln K}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta\bar{H}^0}{RT^2} \tag{11.38}$$

La integración de la ecuación anterior requiere conocer la dependencia de la entalpía de reacción tipo con la temperatura. Un tratamiento general del problema [Criado-Sancho y Casas-Vázquez (2004), pág. 404] puede hacerse a partir de las ecuaciones empíricas que relacionan la capacidad calorífica de reactivos y productos con la temperatura, tal y como se muestra en los ejercicios 11.1 y 11.3.

Ejercicio 11.1

Dada la reacción grafito $\rightleftarrows$ diamante, hágase uso de los resultados del Ejercicio 8.5 para establecer la relación entre la constante de equilibrio y la temperatura.

Solución

Si se efectúa la identificación $\Delta g = \Delta\bar{G}^0$ y se hace uso de las ecuaciones (8.30) y (11.37), se llega a la expresión

[2] El hecho de que la constante de equilibrio de una reacción solo sea función de la temperatura, es una consecuencia necesaria del modo como se define la actividad en la ecuación (7.56).

$$\ln K = \frac{a_0}{R}\ln T + \frac{a_1}{2R}T - \frac{\Delta h_0^0}{R}T^{-1} + \frac{a_2}{2R}T^{-2} - \frac{a_0 - \Delta s_0^0}{R} \qquad (11.39)$$

Haciendo uso de los datos del Ejercicio 8.5, la dependencia de la constante de equilibrio con la temperatura viene dada por

$$\ln K = -0,257\ln T + 1,11\times10^{-4}T - 272T^{-1} - 3,37\times10^{3}T^{-2} + 1,27 \qquad (11.40)$$

y mediante esta ecuación se obtienen los valores recogidos en la Tabla 11.1

Tabla 11.1

T (K)	300	500	1000	2000
K	0,331	0,437	0,512	0,550

En el caso de que la entalpía de reacción tipo $\Delta\bar{H}^0$ pueda suponerse constante en la gama de temperaturas considerada, la integración de (11.38) es inmediata

$$\ln K = -\frac{\Delta\bar{H}^0}{R}\frac{1}{T} + I \qquad (11.41a)$$

siendo I una constante de integración, que puede eliminarse cuando se conozca el valor de la constante de equilibrio K_1 a la temperatura T_1, dando lugar a la expresión

$$\ln\frac{K}{K_1} = -\frac{\Delta\bar{H}^0}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1}\right) \qquad (11.41b)$$

11.4. Combinación de reacciones

Si se considera un conjunto de reacciones, donde hay especies químicas que intervienen en más de una de ellas

$$\mathbf{R}_1 \qquad C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) \qquad (11.42)$$

$$\mathbf{R}_2 \qquad H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(l) \qquad (11.43)$$

$$\mathbf{R}_3 \qquad \mathrm{C}(s)+2\mathrm{H}_2(g)\rightarrow \mathrm{CH}_4(g) \tag{11.44}$$

las ecuaciones estequiométricas $\mathbf{R}_1$, $\mathbf{R}_2$ y $\mathbf{R}_3$ pueden combinarse del modo siguiente:

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}_1 + 2\mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_3 \tag{11.45}$$

donde el signo menos indica que se invierte el sentido de la reacción, lo que está de acuerdo con el criterio de asignar signo positivo a los coeficientes estequiométricos de los productos y negativo al de los reactivos. Por consiguiente, (11.45) significa «construir» la reacción

$$\mathbf{R} \qquad \mathrm{CH}_4(g)+2\mathrm{O}_2(g)\rightarrow \mathrm{CO}_2(g)+2\mathrm{H}_2\mathrm{O}(l) \tag{11.46}$$

como combinación de las reacciones (11.42)-(11.44).

La generalización de lo que se acaba de exponer, parte de considerar un conjunto de reacciones

$$\mathbf{R}_j \qquad \sum_{i=1}^{N} \nu_{ji}\mathrm{B}_i(b_i)=0 \qquad (j=1,\ldots,r) \tag{11.47}$$

y determinar el conjunto de coeficientes $\{\alpha_j\}$ que dan lugar a la reacción

$$\mathbf{R}=\sum_{j=1}^{r}\alpha_j\mathbf{R}_j \tag{11.48}$$

para la cual se verifica

$$\sum_{i=1}^{N}\nu_i\mathrm{B}_i(b_i)=\sum_{j=1}^{r}\alpha_j\sum_{i=1}^{N}\nu_{ji}\mathrm{B}_i(b_i) \tag{11.49}$$

donde N es el número total de especies químicas que intervienen. Por lo general, los valores de $\{\alpha_j\}$ se calculan «sumando y restando reacciones», aunque al considerar un número elevado de coeficientes, conviene recurrir a algún método sistemático como el descrito en Criado-Sancho y Casas-Vázquez (2004), págs. 390-392.

Basta recordar la definición de magnitud de reacción [ver (11.10)], para concluir que en las reacciones (11.47)-(11.48) se verifica

$$\Delta\bar{Y} = \sum_{i=1}^{N} \nu_i \bar{Y}_i \qquad \Delta\bar{Y}_j = \sum_{i=1}^{N} \nu_{ji} \bar{Y}_i \quad (j = 1, \ldots, r) \tag{11.50}$$

de tal modo que de (11.49) se sigue que

$$\Delta\bar{Y} = \sum_{i=1}^{N} \nu_i \bar{Y}_i = \sum_{j=1}^{r} \alpha_j \sum_{i=1}^{N} \nu_{ji} \bar{Y}_i = \sum_{j=1}^{r} \alpha_j \Delta\bar{Y}_j \tag{11.51}$$

por lo que, aparte de «construir» ecuaciones químicas, la combinación lineal (11.48) genera cada una de las magnitudes de reacción de **R** a partir de las magnitudes homólogas de las reacciones que se combinan; es decir:

Para la reacción **R**, generada mediante la combinación (11.48) a partir del conjunto de reacciones $\{\mathbf{R}_i\}$, cualquier magnitud de reacción $\Delta\bar{Y}$ verifica

$$\Delta\bar{Y} = \sum_{j=1}^{r} \alpha_j \Delta\bar{Y}_j \tag{11.52}$$

El resultado plasmado en (11.52) constituye la generalización de lo que, con el nombre de *ley de Hess* se explica en los cursos elementales; tal «ley» se formuló en 1840 y hacía referencia a que «el calor absorbido o desprendido en una reacción es siempre el mismo, ya se efectúe la reacción de una vez, o escalonada en varios pasos». Posiblemente, muchos lectores estén familiarizados con la Ley de Hess, que ¡aún hoy! en algunos textos se explica inmediatamente después de introducir el primer principio de la Termodinámica (incluso sin definir el estado de referencia, ni introducir el potencial químico), dándole una importancia que no tiene y restringiendo su alcance a solo calores (entalpías) de reacción. Después de lo expuesto a lo largo del capítulo, no parece necesario incidir en que un tratamiento correcto de las magnitudes involucradas en una reacción química únicamente puede llevarse a cabo utilizando conjuntamente los dos primeros principios de la Termodinámica y no sólo el primero.

11.4.1. Reacción de formación

Si de nuevo se consideran las reacciones (11.42)-(11.44), se comprueba que en todas ellas los reactivos son elementos que dan lugar a 1 mol de una sola especie química, de tal modo que puede considerárselas como las reacciones de formación del dióxido de carbono, del agua y del metano, respectivamente. Sin embargo, antes de definir el concepto de *reacción de formación*, conviene dejar claras algunas cuestiones: en primer lugar, aunque lo más natural es considerar que tanto el CO_2 como el CH_4 se encuentran en fase gaseosa, ello no puede extrapolarse al caso del agua, que interviene en los procesos termodinámicos ya sea como gas, líquido o sólido; por consiguiente, al hablar de reacción de formación de una especie química, lo primero que debe precisarse es en qué fase se encuentra (es obvio que no tiene por qué ser igual la entalpía de formación del agua líquida, que la del agua en fase gas) y, por supuesto, una reflexión análoga puede formularse para los reactivos, ya que ni en (11.42) ni en (11.44) se menciona si el carbono es, por ejemplo, grafito o diamante. Así, al tener en cuenta estas consideraciones se establece la definición siguiente

Definición 11.3

La ***reacción de formación*** de la especie química $B_i(b_i)$ en una determinada fase (b_i) es aquella en que los reactivos son los elementos (en su estado más estable a 298 K) de que consta la especie B_i y el único producto 1 mol de $B_i(b_i)$ a 298 K; es decir

$$\nu_{i1}\, E_1(e_1) + \nu_{i2}\, E_2(e_2) + \cdots \rightarrow B_i(b_i) \qquad (11.53)$$

Asimismo, el proceso químico (11.53) permite introducir la *magnitud de formación tipo* de acuerdo con el balance

$$\Delta_f \bar{Y}^0\left[B_i(b_i)\right] = \bar{Y}^0\left[B_i(b_i)\right] - \nu_{i1}\bar{Y}^0\left[E_1(e_1)\right] - \nu_{i2}\bar{Y}^0\left[E_2(e_2)\right] + \cdots \qquad (11.54)$$

lo que pone de manifiesto que la magnitud de formación de un elemento en su estado más estable vale cero.

Ejercicio 11.2

Dada la reacción

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$$

Exprésese $\Delta\bar{Y}^0$ en términos de las correspondientes magnitudes de formación de las especies que intervienen en ella.

Solución

De acuerdo con (11.20), la magnitud de reacción $\Delta\bar{Y}^0$ viene dada por

$$\Delta\bar{Y}^0 = \bar{Y}^0\left[CO_2(g)\right] + 2\bar{Y}^0\left[H_2O(l)\right] - \bar{Y}^0\left[CH_4(g)\right] - 2\bar{Y}^0\left[O_2(g)\right] \quad (11.55)$$

Por otra parte, recordando las reacciones (11.42)-(11.46), la expresión (11.52) se escribe del modo siguiente

$$\Delta\bar{Y}^0 = \Delta\bar{Y}_1^0 + 2\Delta\bar{Y}_2^0 - \Delta\bar{Y}_3^0 \quad (11.56)$$

donde los subíndices que aparecen en el segundo miembro de la igualdad hacen referencia a las respectivas reacciones (11.42)-(11.44).

Si se escribe (11.54) para $CO_2(g)$, $H_2O(l)$ y $CH_4(g)$, se obtienen las ecuaciones

$$\Delta\bar{Y}_1^0 \equiv \Delta_f\bar{Y}^0\left[CO_2(g)\right] = \bar{Y}^0\left[CO_2(g)\right] - \bar{Y}^0\left[C(s)\right] - \bar{Y}^0\left[O_2(g)\right] \quad (11.57)$$

$$\Delta\bar{Y}_2^0 \equiv \Delta_f\bar{Y}^0\left[H_2O(l)\right] = \bar{Y}^0\left[H_2O(l)\right] - \bar{Y}^0\left[H_2(g)\right] - \frac{1}{2}\bar{Y}^0\left[O_2(g)\right] \quad (11.58)$$

$$\Delta\bar{Y}_3^0 \equiv \Delta_f\bar{Y}^0\left[CH_4(g)\right] = \bar{Y}^0\left[CH_4(g)\right] - \bar{Y}^0\left[C(s)\right] - 2\bar{Y}^0\left[H_2(g)\right] \quad (11.59)$$

que sustituidas en (11.56) permiten escribir

$$\begin{aligned}\Delta\bar{Y}^0 = &\left\{\bar{Y}^0\left[CO_2(g)\right] - \bar{Y}^0\left[C(s)\right] - \bar{Y}^0\left[O_2(g)\right]\right\} + \\ &+2\left\{\bar{Y}^0\left[H_2O(l)\right] - \bar{Y}^0\left[H_2(g)\right] - \frac{1}{2}\bar{Y}^0\left[O_2(g)\right]\right\} \\ &-\left\{\bar{Y}^0\left[CH_4(g)\right] - \bar{Y}^0\left[C(s)\right] - 2\bar{Y}^0\left[H_2(g)\right]\right\}\end{aligned} \quad (11.60)$$

resultado que coincide con (11.55)[3]. Por consiguiente, teniendo en cuenta que $\Delta_f\bar{Y}^0[O_2(g)] = 0$ por tratarse de la magnitud de formación de un elemento, se concluye que

$$\begin{aligned}\Delta\bar{Y}^0 = \Delta_f\bar{Y}^0\left[CO_2(g)\right] + 2\Delta_f\bar{Y}^0\left[H_2O(l)\right] - \\ -\Delta_f\bar{Y}^0\left[CH_4(g)\right] - 2\Delta_f\bar{Y}^0\left[O_2(g)\right]\end{aligned} \tag{11.61}$$

Respecto a la reacción considerada en el Ejercicio 11.2 conviene mencionar que se trata de una *reacción de combustión*, en la que una especie química (en este caso el metano) se combina con oxígeno. A tales reacciones se les asocia una *entalpía de combustión* que está referida a 1 mol de la sustancia considerada y donde también debe precisarse qué productos se obtienen y en qué fase; así, en el caso de los hidrocarburos los únicos productos resultantes han de ser $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$.

Asimismo, hay que resaltar que las conclusiones obtenidas en el Ejercicio 11.2 pueden generalizarse para cualquier proceso químico, estableciendo las proposiciones siguientes:

- Toda reacción química

$$\sum_{i=1}^{C} v_i B_i(b_i) = 0 \tag{11.4}$$

  puede expresarse como combinación de las reacciones de formación de las especies químicas que intervienen en ella.

- La magnitud de reacción $\Delta\bar{Y}^0$ viene dada por

$$\Delta\bar{Y}^0 = \sum_{i=1}^{C} v_i \Delta_f\bar{Y}^0\left[B_i(b_i)\right] \tag{11.62}$$

Nótese que la ecuación (11.62) se puede utilizar sin necesidad de conocer valores de la entalpía ni de la función de Gibbs de las especies puras,

[3] Este resultado es una consecuencia necesaria de la conservación del número de átomos en toda reacción química.

para las cuales no existe un «origen natural» al cual referir las medidas; sin embargo, esta limitación no se da en el caso de la entropía, ya que el Tercer Principio establece el cero absoluto como origen. Por tal motivo, cuando se precisen determinar magnitudes de reacción, la información que se proporciona en las tablas, por ejemplo Perry y Chilton (1973); Wagman *et al.* (1982), requiere utilizar en un caso las ecuaciones

$$\Delta\bar{H}^0 = \sum_{i=1}^{C} \nu_i \Delta_f \bar{H}^0 \left[\mathrm{B}_i(b_i) \right], \qquad \Delta\bar{G}^0 = \sum_{i=1}^{C} \nu_i \Delta_f \bar{G}^0 \left[\mathrm{B}_i(b_i) \right] \tag{11.62b}$$

y en el otro

$$\Delta\bar{S}^0 = \sum_{i=1}^{C} \nu_i \bar{S}^0 \left[\mathrm{B}_i(b_i) \right] \tag{11.63}$$

Ejercicio 11.3

El calentamiento de la calcita da lugar a la reacción

$$\mathrm{CaCO_3}(s) \rightleftarrows \mathrm{CaO}(s) + \mathrm{CO_2}(g)$$

donde la capacidad calorífica de todas las sustancias que intervienen en ella se ajusta a una ecuación empírica del tipo

$$c_P = a_0 + a_1 T + a_2 T^{-2} \tag{11.64}$$

cuyos coeficientes [Perry y Chilton (1973)], una vez modificados para que c_P venga dado en J $K^{-1}mol^{-1}$, se recogen en la Tabla 11.2.

Tabla 11.2

	a_0	a_1	a_2
$CaCO_3(s)$	82,34	$4{,}975 \times 10^{-2}$	$-1{,}287 \times 10^{6}$
$CaO(s)$	41,84	$2{,}025 \times 10^{-2}$	$-4{,}519 \times 10^{5}$
$CO_2(g)$	43,26	$1{,}146 \times 10^{-2}$	$-8{,}180 \times 10^{5}$

Asimismo, en la Tabla 11.3 se recogen las entalpías de formación y las entropías de las especies que intervienen en la reacción Wagman *et al.*

(1982), junto con las densidades de los sólidos [Perry y Chilton (1973)]. A partir de esa información, determínese cómo varía la constante de equilibrio entre 500 K y 1300 K.

Tabla 11.3

	$CaCO_3(s)$	$CaO(s)$	$CO_2(g)$
$\Delta_f H^0_{298}$ (kJ mol^{-1})	–1206,92	–635,09	–393,509
S^0_{298} (J K^{-1} mol^{-1})	92,9	39,75	213,74
ρ (g cm^{-3})	2,711	3,32	

Solución

Al particularizar el balance (11.10) para la capacidad calorífica, es posible escribir

$$\Delta\bar{C}_P = \Delta a_0 + \Delta a_1 T + \Delta a_2 T^{-2} \tag{11.65}$$

donde

$$\Delta a_i = a_i[\mathrm{CaO}] + a_i[\mathrm{CO_2}] - a_i[\mathrm{CaCO_3}] \qquad (i = 0,1,2) \tag{11.66}$$

Haciendo uso de los datos del enunciado (11.65) se convierte en

$$\Delta\bar{C}_P = 2,760 - 1,804\times10^{-2}T + 1,710\times10^{4}T^{-2} \tag{11.67}$$

Asimismo, las ecuaciones (11.62b) y (11.63) y la información de la Tabla 11.3 permiten calcular los valores $\Delta\bar{H}^0$ = 178,3 kJ mol^{-1} y $\Delta\bar{S}^0$ = 160,6 J K^{-1}mol^{-1} para la entalpía y la entropía de reacción tipo a 298 K.

Para conocer los valores de $\Delta\bar{H}^0$ y $\Delta\bar{S}^0$ a una temperatura distinta de 298 K, se hace uso de las ecuaciones homólogas a (8.28) y (8.29)

$$\Delta\bar{H}^0 = \int \Delta\bar{C}^0_P \mathrm{d}T = \Delta a_0 T + \frac{1}{2}\Delta a_1 T^2 - \Delta a_2 T^{-1} + \Delta\bar{H}^0_0 \tag{11.68}$$

$$\Delta\bar{S}^0 = \int \frac{\Delta\bar{C}^0_P}{T}\mathrm{d}T = \Delta a_0 \ln T + \Delta a_1 T - \frac{1}{2}\Delta a_2 T^{-2} + \Delta\bar{S}^0_0 \tag{11.69}$$

las cuales para T = 298 K, permiten calcular los valores de las constantes de integración $\Delta\bar{H}^0_0$ = 178,34 kJ mol^{-1} y $\Delta\bar{S}^0_0$ = 150,3 J K^{-1}mol^{-1}.

A partir de (11.68) y (11.69), resulta inmediato establecer la dependencia de $\Delta\bar{G}^0$ con la temperatura

$$\Delta\bar{G}^0 = -\Delta a_0 T \ln T + (\Delta a_0 - \Delta\bar{S}_0^0)T - \frac{1}{2}\Delta a_1 T^2 - \frac{1}{2}\Delta a_2 T^{-1} + \Delta\bar{H}_0^0 \qquad (11.70)$$

y teniendo en cuenta (11.37) conduce a una expresión análoga a (11.39) para dar razón de cómo se modifica la constante de equilibrio al variar la temperatura. Haciendo uso de los datos del enunciado, se puede construir la curva $K(T)$ mostrada en la Figura 11.3, en la cual se pone de manifiesto una variación muy acusada de la constante de equilibrio que pasa de $5{,}5 \times 10^{-11}$ a la temperatura de 500 K a alcanzar el valor 9,2 a 1300 K.

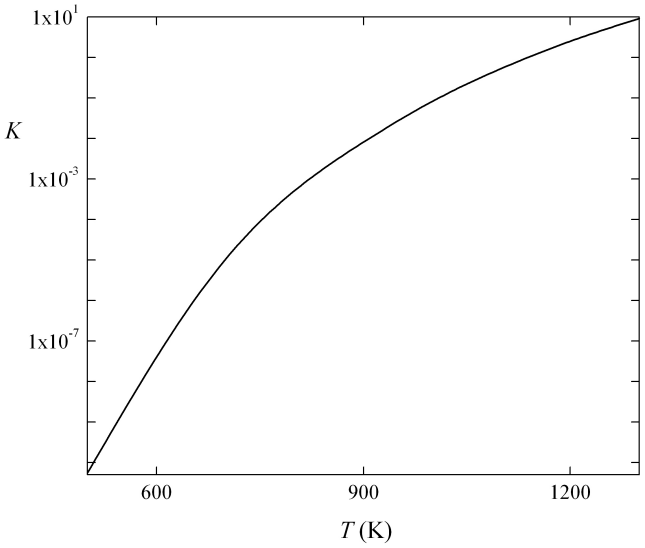

Figura 11.3. Constante de equilibrio de la reacción de descomposición térmica del carbonato cálcico como función de la temperatura.

11.5. Estudio de algunos tipos de reacciones

Antes de concluir el capítulo, van a considerarse un par de ejercicios, de los cuales pueden extraerse conclusiones generales para dos grupos de reac-

ciones: las que tienen lugar entre gases y aquellas en las que intervienen sólidos y gases[4].

Ejercicio 11.4

La reacción entre vapor de agua y eteno a 450 °C y 200 atm permite obtener etanol gaseoso como único producto. En esas condiciones, el valor de $\Delta\bar{G}^0$ es 45,55 kJ mol^{-1} y los valores la actividad de los respectivos gases puros se recogen en la Tabla 11.4 [Criado-Sancho y Casas-Vázquez (2004), pág. 404]

¿Cuál es el valor del grado de avance de la reacción en el equilibrio?

Tabla 11.4

Especie	a_i^*/P
C_2H_6O (g)	0,76
C_2H_4 (g)	0,96
H_2O (g)	0,80

Solución

De acuerdo con (11.37), resulta inmediato que la constante de equilibrio de la reacción

$$\begin{array}{ccccc} C_2H_4(g) & + & H_2O(g) & \rightarrow & C_2H_6O(g) \\ 1-\xi & & 1-\xi & & \xi \end{array}$$

vale $K = 5{,}13 \times 10^{-4}$ a la temperatura del enunciado.

Para la reacción considerada, (11.36) adopta la forma

$$K = \frac{a_{C_2H_6O}}{a_{C_2H_4}\, a_{H_2O}} \tag{11.71}$$

[4] Para el estudio de reacciones en fase líquida, se puede consultar Criado-Sancho (2001) y Criado-Sancho y Casas-Vázquez (2004).

y para calcular la actividad de los respectivos gases puede recurrirse a la aproximación de Lewis-Randall [ver (7.60)]; de ello se sigue

$$K = \frac{a^{*}_{C_2H_6O}}{a^{*}_{C_2H_4}\, a^{*}_{H_2O}} \times \frac{x_{C_2H_6O}}{x_{C_2H_4}\, x_{H_2O}} \tag{11.72}$$

que, una vez sustituidos los datos de la Tabla 11.4, permite establecer las relaciones

$$K = \frac{0,76}{0,96 \times 0,80} \times \frac{x_{C_2H_6O} P}{x_{C_2H_4} P\, x_{H_2O} P} = 0,99 \frac{x^{*}_{C_2H_6O} P}{x_{C_2H_4} P\, x_{H_2O} P} \tag{11.73}$$

Si se recuerda la definición de presión parcial ($P_i = x_i P$), la conclusión que se obtiene de (11.73) es que, aun cuando por separado los gases muestren comportamientos alejados de la idealidad, la expresión (11.71) de la constante de equilibrio podría haberse escrito

$$K = \frac{a_{C_2H_6O}}{a_{C_2H_4}\, a_{H_2O}} \simeq \frac{P_{C_2H_6O}}{P_{C_2H_4} P_{H_2O}} \tag{11.74}$$

lo que supone admitir la idealidad de reactivos y productos (es decir, $a_i = P_i$).

Para calcular la composición de la mezcla en equilibrio, ha de tenerse en cuenta que el número total de moles de gas viene dado por $2 - \xi$, de tal modo que, una vez calculadas las respectivas fracciones molares, (11.73) se convierte en la ecuación

$$K = \frac{\xi(2-\xi)}{(1-\xi)^2} P^{-1} \tag{11.75}$$

que tiene por solución $\xi = 0,048$.

Ejercicio 11.5

Hágase uso de la información experimental manejada en el Ejercicio 11.3 y de los resultados en él obtenidos para calcular las actividades del carbonato cálcico y del dióxido de carbono en la reacción

$$CaCO_3(s) \rightleftarrows CaO(s) + CO_2(g)$$

Solución

A partir de la definición de actividad [ecuación (7.56)] y haciendo uso de la expresión diferencial del potencial químico (7.32b), se establece la relación

$$\left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial P}\right)_T = \frac{\bar{V}_i}{RT} \tag{11.76}$$

que puede integrarse fácilmente en el caso de un sólido incompresible ($\bar{V}_i = v_i^* = \text{const}$), dando lugar al resultado

$$\ln a_i = \frac{v_i^*}{RT}(P - P^0) \tag{11.77}$$

De la Tabla 11.3 se obtiene $v^*_{CaCO_3} = 3{,}692 \times 10^{-5}$ m^3 mol^{-1} y al sustituir este valor en (11.77), se construyen las curvas mostradas en la Figura 11.4; en ella se pone de manifiesto que el efecto de la presión en el valor de la actividad es mucho menos acusado que en caso de los gases (compárese con la Figura 6.4), de tal manera que para temperaturas altas, resulta una aproximación razonable considerar $a_{CaCO_3} = 1$.

Por otra parte, al escribir la constante de equilibrio en la forma

$$\ln K = \ln\left(\frac{a_{CaO}}{a_{CaCO_2}}\right) + \ln a_{CO_2} \tag{11.78}$$

y hacer uso de (11.37) y (11.77), se llega al resultado

$$\ln a_{CO_2} = -\frac{1}{RT}\left[\Delta\bar{G}^0 + \left(v^*_{CaO} - v^*_{CaCO_3}\right)(P - P^0)\right] \tag{11.79}$$

donde $\Delta\bar{G}^0$ viene dado por (11.70).

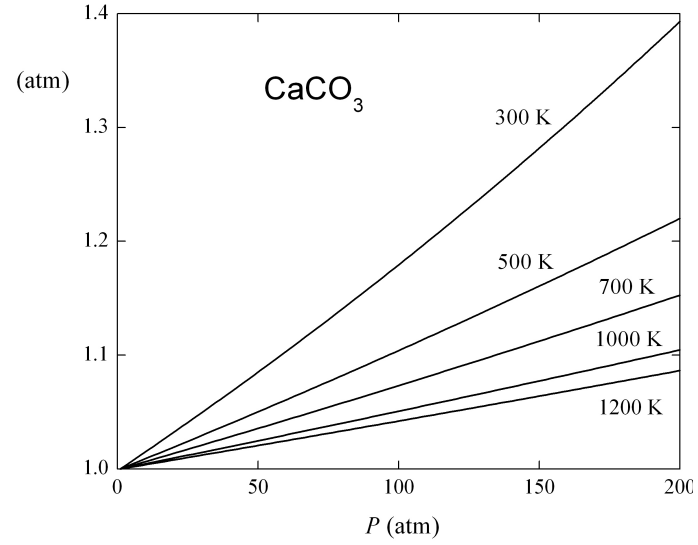

Figura 11.4. Actividad del carbonato cálcico, para diferentes condiciones de presión y temperatura.

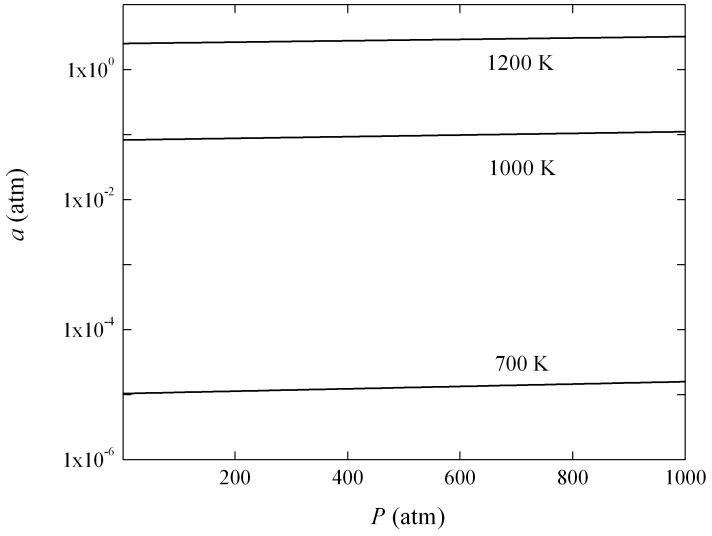

Figura 11.5. Actividad del dióxido de carbono en equilibrio con carbonato cálcico y óxido de calcio para diferentes condiciones de presión y temperatura.

Teniendo en cuenta que $v^*_{CaO} = 1{,}689 \times 10^{-5}$ m^3 mol^{-1}, así como la información manejada en el Ejercicio 11.3, se calculan los valores de la actividad del dióxido de carbono mostrados en la Figura 11.5; en ella se observa que la dependencia de con la presión es poco acusada, lo que justifica considerar que sólo es función de T. Esto último supone que en (11.79) puede considerarse despreciable la contribución de P frente a la debida a $\Delta\bar{G}^0$, lo que implica que $a_{CO_2} = K$, hipótesis que se confirma comparando la Figura 11.5 con la Figura 11.3.

La serie de conclusiones puestas de manifiesto en los ejercicios anteriores pueden generalizarse del modo siguiente:

- Para una reacción en la cual sólo intervengan gases resulta una hipótesis razonable considerarlos como ideales. En tal caso, en lugar de actividades se utilizan presiones parciales (expresadas en atm) y en lugar de (11.36) puede usarse

$$K = \prod_{i=1}^{C} P_i^{v_i} \tag{11.80}$$

- Para las reacciones en que sólo intervienen sólidos, la actividad de los mismos puede aproximarse por la ecuación (11.77).
- En aquellas reacciones en que intervengan sólidos y gases, puede efectuarse la aproximación de considerar que el valor de las actividades de los sólidos es la unidad.

EJERCICIOS DE AUTOEVALUACIÓN

Ejercicio A11.1

Se introduce 1 mol de dióxido de carbono en un recipiente que contiene una gran cantidad de grafito. Cuando se alcanza el equilibrio a 800 °C y 1 atm, existen 0,79 moles de CO en la fase gaseosa.

¿Cuál es el valor de $\Delta\bar{G}^0$ de la reacción que ha tenido lugar a 800 °C?

Ejercicio A11.2

Determínese cuánto vale a 25 °C la constante de equilibrio de la reacción

$$3C_2H_2(g) \rightleftarrows C_6H_6(g)$$

Datos a 25 °C

Entalpía de formación del eteno.....54,19 kcal mol^{-1}

Entalpía de formación del benceno.....19,82 kcal mol^{-1}

Tabla 11.5

Especie	s (cal K^{-1} mol^{-1})	Especie	s (cal K^{-1} mol^{-1})
$C(s)$	1,372	$C_2H_2(g)$	48,0
$H_2(g)$	31,208	$C_6H_6(g)$	64,34

Ejercicio A11.3

Dada la reacción

$$4HCl(g) + O_2(g) \rightleftarrows 2Cl_2(g) + 2H_2O(g)$$

hágase uso de la información de la Tabla 11.6 (donde T = 500 K y las entalpías vienen dadas en kcal mol^{-1}) para calcular su constante de equilibrio a 298 K y a 500K.

Tabla 11.6

Especie	$\Delta_f \bar{H}^0_{298}$	$-\frac{G^0_T - H^0_{298}}{T}$ (cal K^{-1} mol^{-1})	$H^0_{500} - H^0_{298}$
HCl(g)	–22,063	45,435	1,408
O_2(g)	0	49,812	1,455
Cl_2(g)	0	54,231	1,698
H_2O(g)	–57,798	46,026	1,654

Ejercicio A11.4

La constante de equilibrio de la reacción

$$PCl_5(g) \rightleftarrows 2PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

posee el valor K = 1,78 a la temperatura de 250 °C.

a) Calcúlese el grado de disociación del pentacloruro de fósforo a 250 °C y a 1 atm de presión
b) ¿Cuánto vale la densidad del vapor en esas condiciones de presión y temperatura?

Datos

Las masas atómicas del cloro y del fósforo son 35,45 g mol^{-1} y 30,97 g mol^{-1}, respectivamente.

Ejercicio A11.5

A la temperatura de 1000 K la magnitud $\Delta\bar{G}^0$ de la reacción

$$2Fe(s) + O_2(g) \rightleftarrows 2FeO(s)$$

vale –390,29 kJ mol^{-1} y la entalpía tipo de formación del FeO es de –270,3 kJ mol^{-1}.

En el supuesto de considerar constante la entalpía de reacción ¿A qué temperatura se disocia el óxido ferroso calentado en contacto con el aire?

Capítulo 12

Equilibrio y estabilidad en Termodinámica

12.1. Condiciones de estabilidad en Termodinámica.
12.2. Acerca de la geometría de la superficie $U = U(S, V)$.
12.3. El equilibrio crítico.
12.4. Criterios de estabilidad en términos de la función de Helmholtz.
12.5. Criterios de estabilidad en términos de la función de Gibbs.
12.6. Criterios de estabilidad termodinámica para un sistema pluricomponente.
Apéndice 12A. Variaciones que experimenta una función de n variables.

OBJETIVOS

General

Enunciar criterios que permitan establecer cuando un sistema termodinámico se encuentra en equilibrio estable.

Específicos

1. Analizar el hecho de ser mínima la energía en equilibrio.
2. Resaltar que tal mínimo es un extremo condicionado.
3. Manejar variaciones no diferenciales de un sistema.
4. Incorporar en el formalismo variaciones de orden superior al primero.
6. Expresar los criterios de estabilidad en términos de derivadas segundas de U, F y G.
7. Estudiar la geometría de la superficie fundamental.
8. Definir y estudiar el equilibrio crítico.
9. Enunciar criterios de estabilidad para sistema pluricomponentes.

PALABRAS CLAVE

Equilibrio	Convexidad
Estabilidad termodinámica	Concavidad
Diferencial y variación	Equilibrio crítico
Variaciones de un orden dado	Estabilidad y función de Helmholtz
Forma cuadrática	Estabilidad y función de Gibss
Superficie fundamental	Estabilidad de sistema pluricompo-
Criterios de estabilidad	nente
Geometría de la superficie fundamental	

IDEAS BÁSICAS

Una vez introducido el crecimiento de entropía como criterio de evolución espontánea de un sistema, se demostró que la energía interna —así como los potenciales termodinámicos F y G— alcanzan su valor mínimo en el equilibrio. Ahora bien, tales mínimos corresponden a *extremos condicionados*, de tal modo que el estudio posterior del equilibrio estable no puede fundarse en la condición de mínimo de U, F y G, sino en propiedades de sus derivas segundas que definen el carácter cóncavo o convexo de las respectivas superficies.

Los criterios de equilibrio se enuncian en términos de desigualdades, poniéndose de manifiesto la existencia de una situación, denominada *equilibrio crítico*, en que tales desigualdades dejan de cumplirse, sin que el sistema entre en la región de inestabilidad neta.

Finalmente, los criterios de estabilidad se particularizan para el caso de sistemas pluricomponentes.

12.1. Condiciones de estabilidad en Termodinámica

Al estudiar el equilibrio termodinámico en el Capítulo 5, se puso de manifiesto que la ecuación (5.27) da razón de cómo varía la energía interna de un sistema, cuando la entropía y el volumen experimentan cambios infinitesimales (indicados allí por dS y dV), llegándose a la conclusión de que

U alcanza un mínimo en el equilibrio. Ahora bien, debe resaltarse que ese mínimo de la energía interna —así como el de las funciones F, H y G— es un *extremo condicionado*, sujeto a la constancia de las variables naturales de tales funciones (entropía y volumen en el caso de la energía interna) y, por ello, conviene hacer énfasis en que no se está considerando la existencia de mínimo de la función $U = U(S,V)$, sino la conclusión de que el valor que toma U como consecuencia de un proceso irreversible está «por encima» de la superficie $U = U(S,V)$, a la que se denominará *superficie fundamental*. Ahora bien, si en (5.27) se consideran variaciones arbitrarias δS y δV, cuya magnitud no es necesariamente «pequeña», la ecuación debe reescribirse del modo siguiente

$$\delta U = T\delta S - P\delta V + đ\tilde{W} + \delta I \qquad (\delta I > 0) \tag{12.1a}$$

donde el término $\delta\tilde{W}$ engloba la contribución de los trabajos diferentes del de expansión; por otra parte, en (12.1a) se asigna valor estrictamente positivo a la δI, ya que, al no considerarse cambios infinitesimales, carece de sentido hablar de equilibrio.

El problema que ahora se plantea, consiste en determinar qué restricciones han de satisfacer las derivadas segundas de U como consecuencia de (12.1a), lo que desde un punto de vista geométrico permite establecer la *convexidad* o la *concavidad* de la superficie $U = U(S,V)$. Las mencionadas restricciones se denominan *condiciones de estabilidad*.

Con el fin de simplificar el tratamiento, se va a considerar el caso de un sistema simple —fluido sometido sólo a trabajo de deformación[1]— con lo cual (12.1a) se particulariza del modo siguiente:

$$\delta U = T\delta S - P\delta V + \delta I \qquad (\delta I > 0) \tag{12.1b}$$

Al adoptar como variaciones independientes δS y δV, la variación de la energía interna (ver Apéndice 12A) puede expresarse por el desarrollo

$$\delta U = \delta^{(1)}U + \frac{1}{2!}\delta^{(2)}U + \ldots \tag{12.2}$$

[1] Un tratamiento general para sistemas con L grados de libertad puede encontrarse en Callen (1981) y Criado-Sancho y Casas-Vázquez (2004).

y las variaciones de los dos primeros órdenes vienen dadas por

$$\delta^{(1)}U = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \delta S + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \delta V = T\delta S - P\delta V \tag{12.3}$$

$$\begin{aligned}\delta^{(2)}U &= \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V (\delta S)^2 + 2\frac{\partial^2 U}{\delta S\,\partial V}\delta S\delta V + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S (\delta V)^2 = \\ &= \frac{T}{C_V}(\delta S)^2 + 2\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \delta S\delta V - \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S (\delta V)^2 = \\ &= \frac{T}{C_V}(\delta S)^2 - 2\frac{T\alpha}{C_V\kappa}\delta S\delta V + \frac{C_P}{VC_V\kappa}(\delta V)^2\end{aligned} \tag{12.4}$$

donde se han tenido en cuenta (5.1), (2.37), (2.38), (2.40), (3.17) y (4.38a).

Al sustituir (12.3) en (12.1b) y considerar (12.2), se llega al resultado

$$\delta^{(2)}U + \ldots = 2\delta I > 0 \tag{12.5}$$

y, recordando que $\delta^{(2)}U$ es de magnitud superior a la contribución de términos de orden superior, se concluye que $\delta^{(2)}U > 0$ y se la denomina forma cuadrática *definida positiva*.

Para establecer qué condiciones se deducen para las derivadas segundas de U del hecho de ser $\delta^{(2)}U$ definida positiva, podrían particularizarse las conclusiones del Apéndice 12A; sin embargo, en el caso de dos grados de libertad va a seguirse el método descrito en el Ejercicio 12.1. En primer lugar, se procede a reordenar del modo siguiente:

Opción i)

$$\delta^{(2)}U = (\delta V)^2\left[\frac{T}{C_V}x^2 - 2\frac{T\alpha}{C_V\kappa}x + \frac{C_P}{VC_V\kappa}\right] \qquad x = \frac{\delta S}{\delta V} \tag{12.6a}$$

Opción ii)

$$\delta^{(2)}U = (\delta S)^2\left[\frac{C_P}{VC_V\kappa}x^2 - 2\frac{T\alpha}{C_V\kappa}x + \frac{T}{C_V}\right] \qquad x = \frac{\delta V}{\delta S} \tag{12.6b}$$

y al tener en cuenta para cada una de las opciones lo expuesto en el ejercicio mencionado —particularmente las ecuaciones (12.18) y (12.19)— se llega al resultado:

$$\frac{T}{C_V} > 0 \Rightarrow C_V > 0 \tag{12.7}$$

$$\frac{T}{VC_V^2\kappa}\left[C_P - V\frac{T\alpha^2}{\kappa}\right] > 0 \Rightarrow C_P > 0 \tag{12.8}$$

donde se ha tenido en cuenta (4.24b). Asimismo, se verifica

$$\frac{C_P}{VC_V\kappa} > 0 \Rightarrow \kappa > 0 \tag{12.9}$$

y la ecuación (4.24b) permite concluir que $C_P > C_V$.

Por consiguiente, las condiciones de estabilidad termodinámica exigen que sean positivas las capacidades caloríficas y la compresibilidad isoterma. Nótese que el requisito $\kappa > 0$ [equivalente a $(\partial P / \partial V)_T < 0$] es lo que justifica lo expuesto en el pie de la Figura 6.1, acerca del carácter de neta inestabilidad del tramo LG de la isoterma de Van der Waals mostrada en esa figura. Al modificar las condiciones de un sistema homogéneo en equilibrio, se puede llegar a una situación en la cual dejen de cumplirse los criterios de estabilidad enunciados y es entonces cuando el sistema deja de ser homogéneo, produciéndose la separación en varias fases.

Por otra parte, la primera igualdad de (12.4) puede escribirse en notación matricial, con lo cual viene dada por

$$\delta^{(2)}U = \left(\delta S, \delta V\right)\cdot\begin{pmatrix}\left(\dfrac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V & \dfrac{\partial^2 U}{\partial S\,\partial V} \\ \dfrac{\partial^2 U}{\partial S\,\partial V} & \left(\dfrac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S\end{pmatrix}\cdot\begin{pmatrix}\delta S \\ \delta V\end{pmatrix} \tag{12.10}$$

donde la matriz

$$\mathbf{U} = \begin{pmatrix} \left(\dfrac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V & \dfrac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \\ \dfrac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} & \left(\dfrac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S \end{pmatrix} \tag{12.11}$$

recibe el nombre de *matriz fundamental*[2].

Al tener en cuenta las ecuaciones (5.1), (2.37), (2.38), (2.40), (3.17) y (4.38a), se comprueba que

$$\mathbf{U} = \begin{pmatrix} \left(\dfrac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V & \dfrac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \\ \dfrac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} & \left(\dfrac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \dfrac{T}{C_V} & -\dfrac{T\alpha}{C_V \kappa} \\ -\dfrac{T\alpha}{C_V \kappa} & \dfrac{C_P}{V C_V \kappa} \end{pmatrix} \tag{12.12}$$

de tal modo que el determinante de **U** viene dado por

$$|\mathbf{U}| = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right)^2 = \frac{T}{V C_V^2 \kappa}\left[C_P - V\frac{T\alpha^2}{\kappa}\right] = \frac{T}{V C_V \kappa} > 0 \tag{12.13}$$

donde la última igualdad se deduce de (4.24b), en tanto que la desigualdad es consecuencia de (12.7) y (12.9). No obstante, conviene resaltar que la desigualdad ya estaba garantizada como caso particular de la segunda de las expresiones de (12A.10) que se deduce en el Apéndice 12A.

Ejercicio 12.1

Dedúzcanse las desigualdades (12A.10) propuestas en el Apéndice 12A para el caso de una forma cuadrática de dimensión 2.

---

[2] Según la terminología del Análisis Matemático, recibe el nombre de *matriz hessiana* de la función *U*.

Solución

En este caso la ecuación (12.A5) adopta la forma

$$\delta^{(2)}Z = \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial a_1}\right)_{a_2} (\delta a_1)^2 + 2\frac{\partial^2 Z}{\partial a_1 \partial a_2}\delta a_1 \delta a_2 + \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial a_2}\right)_{a_1} (\delta a_2)^2 \qquad (12.14)$$

que por comodidad de notación puede escribirse

$$\delta^{(2)}Z = A_{11}(\delta a_1)^2 + 2A_{12}\delta a_1 \delta a_2 + A_{22}(\delta a_2)^2 \qquad (12.15)$$

y efectuar la transformación siguiente

$$\delta^{(2)}Z = (\delta a_2)^2 \left[A_{11}x^2 + 2A_{12}x + A_{22} \right] \qquad x = \frac{\delta a_1}{\delta a_2} \qquad (12.16)$$

En consecuencia, para garantizar que $\delta^{(2)}Z > 0$ es necesario que para cualquier valor de x se verifique

$$y(x) = A_{11}x^2 + 2A_{12}x + A_{22} > 0 \qquad (12.17)$$

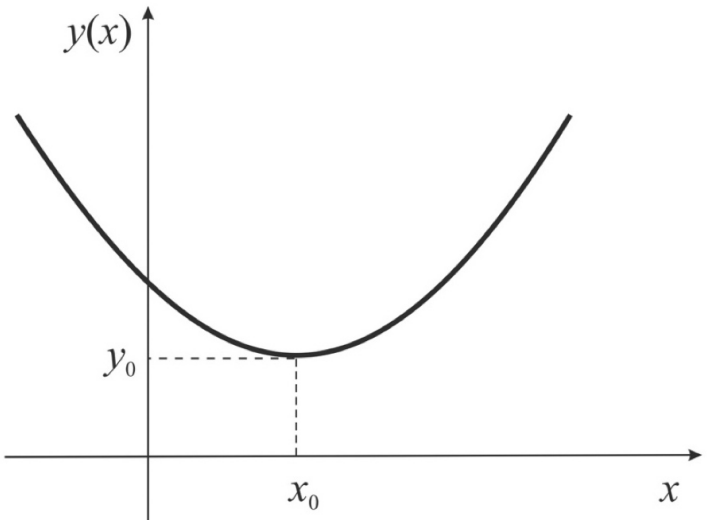

Figura 12.1. Representación de un trinomio de segundo grado.

Ahora bien, la ecuación (12.17) corresponde a un trinomio de segundo grado, representado en la Figura 12.1, que para ser positivo para cual-

quier valor de x, debe alcanzar un mínimo y no admitir soluciones reales la ecuación $y(x) = 0$. Recordando las condiciones de existencia de mínimo [$y'(x) = 0$ e $y''(x) > 0$] y la solución de una ecuación de segundo grado, las dos condiciones mencionadas se expresan por las desigualdades

$$A_{11} > 0 \tag{12.18}$$

$$A_{11}A_{22} - A_{12}^2 > 0 \tag{12.19}$$

Por otra parte, de las condiciones de mínimo de la función $y(x)$ resulta inmediato establecer que las coordenadas del mínimo de la curva mostrado en la Figura 12.1 vienen dadas por

$$x_0 = -\frac{A_{12}}{A_{11}} \qquad y_0 = \frac{1}{A_{11}}\left[A_{11}A_{22} - A_{12}^2\right] \tag{12.20}$$

Finalmente, basta recordar la relación entre A_{ij} y las derivadas de Z, para concluir que las ecuaciones (12.18) y (12.19) se convierten en

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial a_1^2} > 0 \qquad \frac{\partial^2 Z}{\partial a_2^2} > 0 \tag{12.21}$$

$$\begin{vmatrix} \dfrac{\partial^2 Z}{\partial a_1^2} & \dfrac{\partial^2 Z}{\partial a_1 \partial a_2} \\ \dfrac{\partial^2 Z}{\partial a_1 \partial a_2} & \dfrac{\partial^2 Z}{\partial a_2^2} \end{vmatrix} > 0 \tag{12.22}$$

12.2. Acerca de la geometría de la superficie $U = U(S,V)$

Del hecho de ser $\delta^{(2)}U$ definida positiva, se siguen conclusiones acerca de la estabilidad termodinámica. Ahora bien, además de las desigualdades (12.7)-(12.9) en las que se plasman requisitos de estabilidad, puede extraerse información acerca de la geometría de la superficie de energía interna. Ello requiere estudiar los planos tangentes a la superficie $U = U(S,V)$, para lo cual se comienza por escribir la ecuación del plano tangente en el punto A de dicha superficie [Helrich (2009)]

$$\Pi_U(S,V;S_A,V_A) = U_A + \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V^{(A)} (S - S_A) + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S^{(A)} (V - V_A) \qquad (12.23)$$

que, de acuerdo con la expresión diferencial de U [ecuación (5.1)], puede escribirse

$$\Pi_U(S,V;S_A,V_A) = U_A + T_A(S - S_A) - P_A(V - V_A) \qquad (12.24)$$

Por otra parte, al considerar un punto cualquiera de la superficie —por ejemplo el indicado como B en la Figura 12.2— se comprueba que la distancia entre el punto B y el plano tangente definido por (12.24) viene dada por el segmento BC. Por consiguiente, para cuantificar la distancia entre un punto genérico de la superficie y el plano tangente que pasa por A, se introduce la definición

$$\Delta_U(S,V;S_A,V_A) = U(S,V) - \Pi_U(S,V;S_A,V_A) \qquad (12.25)$$

y, de acuerdo con ella, la distancia BC mostrada en la Figura 12.2 se expresa como

$$\mathrm{BC} = \Delta_U(S_B,V_B;S_A,V_A) = U(S_B,V_B) - \Pi_U(S_B,V_B;S_A,V_A) \qquad (12.26)$$

donde en la última ecuación se tiene en cuenta que la entropía y el volumen correspondientes a los puntos B y C son S_B y V_B, respectivamente.

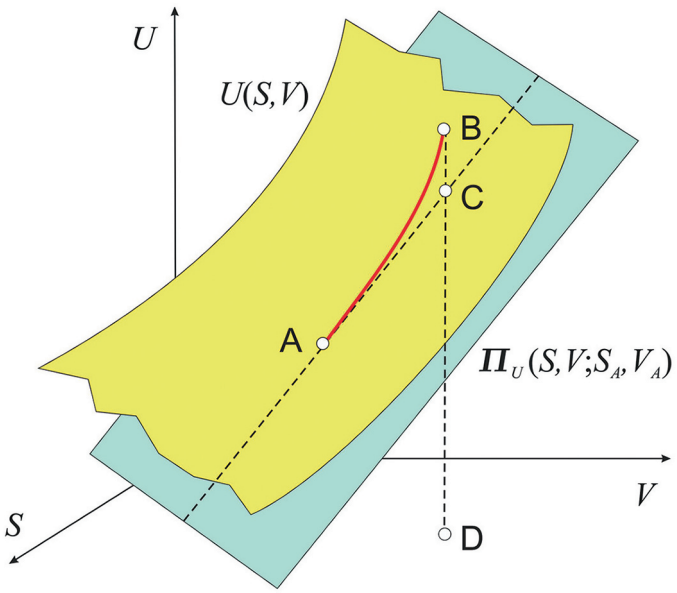

Figura 12.2. Representación de la superficie de energía interna y de uno de sus planos tangentes.

En el supuesto de que la magnitud de las variaciones

$$\delta S = S_B - S_A \qquad \delta V = V_B - V_A \tag{12.27}$$

permita expresar $\delta U = U_B - U_A$ teniendo en cuenta sólo las variaciones $\delta^{(1)}U$ y $\delta^{(2)}U$, es posible escribir

$$U_B = U_A + \delta^{(1)}U + \frac{1}{2!}\delta^{(2)}U \tag{12.28}$$

con lo cual

$$\begin{aligned}\Delta_U(S_B, V_B; S_A, V_A) &= U_B - \Pi_U(S_B, V_B; S_A, V_A) = \\ &= U_A + \delta^{(1)}U + \frac{1}{2}\delta^{(2)}U - \Pi_U(S_B, V_B; S_A, V_A)\end{aligned} \tag{12.29}$$

Ahora bien, si la ecuación del plano tangente (12.24) se escribe en términos de las variaciones de δS y δV definidas en (12.27), la ecuación de dicho plano adopta la forma

$$\Pi_U(S, V; S_A, V_A) = U_A + T_A\delta S - P_A\delta V = U_A + \delta^{(1)}U \tag{12.30}$$

donde la última de las igualdades se sigue de (12.3).

Al sustituir (12.30) en (12.29), se concluye que

$$\Delta_U(S_B, V_B; S_A, V_A) = \frac{1}{2}\delta^{(2)}U > 0 \tag{12.31}$$

lo que pone de manifiesto que la superficie $U = U(S,V)$ está por encima de sus planos tangentes. Aquellas superficies para las que se da esa circunstancia se denominan *concávas*; en consecuencia, de acuerdo con (12.31), cuando la forma diferencial de segundo orden es definida positiva, la superficie asociada con ella debe ser cóncava y por el contrario, en el caso de ser definida negativa, la superficie se denomina *convexa*[3].

[3] Con relación a los conceptos de concavidad y convexidad, ha de tenerse en cuenta que en la bibliografía inglesa se definen exactamente al revés de como se hace en español.

12.3. El equilibrio crítico

En todo lo que se ha venido tratando a lo largo del capítulo se han despreciado variaciones de orden superior al segundo, de tal modo que la desigualdad $\delta^{(2)}U > 0$ ha sido el criterio a partir del cual se han establecido condiciones de estabilidad del sistema. Asimismo, resulta evidente que valores negativos de $\delta^{(2)}U$ implican una inestabilidad, que no puede corregirse considerando variaciones de orden superior —ya que $\delta^{(2)}U$ domina sobre todos los términos de orden superior— por lo cual el paso de $\delta^{(2)}U > 0$ a $\delta^{(2)}U < 0$ implica cruzar la frontera entre la estabilidad y la inestabilidad y, precisamente, esa frontera la marca aquella situación física en la que se anule $\delta^{(2)}U$.

En el caso en que $\delta^{(2)}U = 0$, la estabilidad del sistema, exigida por la condición $\delta U > 0$, puede garantizarla el carácter definido positivo de términos $\delta^{(i)}U$ ($i > 2$), por lo que la anulación de $\delta^{(2)}U$ no conlleva necesariamente inestabilidad y da lugar a una situación conocida como *equilibrio crítico*.

Desde un punto de vista formal, la situación $\delta^{(2)}U = 0$ será un caso particular de lo estudiado en el Ejercicio 12.1, en el cual la desigualdad (12.19) pasa a ser una igualdad, lo cual implica que la ecuación (12.17) posee una solución única x_0, correspondiente al punto en que el mínimo de la curva mostrada en la Figura 12.1 toca el eje de abscisas (es decir, $y_0 = 0$). Al escribir para U la ecuación (12.15), en lugar de hacerlo para la función genérica Z, su comparación con las respectivas ecuaciones (12.6a) y (12.6b) permite expresar los coeficientes A_{ij} en términos de magnitudes termodinámicas relacionadas con las derivadas segundas de U. Así, la expresión de y_0 prevista por la segunda de las ecuaciones (12.20) para cada una de las opciones que se consideraron anteriormente, que dan lugar a (12.6a) y (12.6b), conduce a los resultados siguientes:

Opción i)

$$y_0 = \frac{T\alpha^2}{C_V\kappa^2} - \frac{C_P}{VC_V\kappa} = -\frac{1}{V\kappa} = 0 \tag{12.32}$$

Opción ii)

$$y_0 = \frac{T^2\alpha^2 V}{C_V C_P \kappa} - \frac{T}{C_V} = -\frac{T}{C_P} = 0 \tag{12.33}$$

donde la última igualdad de cada una de las expresiones anteriores se obtiene haciendo uso de la relación (4.24b).

La conclusión que se obtiene de (12.32) y (12.33) es que en el punto crítico se hacen infinitos la capacidad calorífica C_P y el coeficiente de compresibilidad isoterma κ. Con relación al hecho de que $\kappa = \infty$ en el punto crítico se pueden establecer cuáles son las condiciones de existencia de punto crítico en términos de la ecuación de estado. Así al tener en cuenta la expresión (2.40), resulta inmediato que en el punto crítico

$$\kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \infty \qquad \Rightarrow \qquad \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0 \tag{12.34}$$

Por otra parte, la ecuación (12.9) establece que para que un sistema sea estable, el coeficiente de compresibilidad isoterma κ no puede ser negativo, lo cual exige que fuera del equilibrio crítico $(\partial P / \partial V)_T < 0$. Por consiguiente, cuando se alcanza el equilibrio crítico la función $(\partial P / \partial V)_T$ alcanza su máximo.

Si se considera una situación en la cual no varía la temperatura, la condición para que $(\partial P / \partial V)_T$ posea máximo es que se verifique

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0 \qquad \left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}\right)_T < 0 \tag{12.35}$$

de tal modo que, junto con (12.34), completan las condiciones de existencia de punto crítico propuestas en el Capítulo 6, plasmadas en las ecuaciones (6.48).

Tal y como se mencionó anteriormente, la evolución del sistema puede llevar a que no se cumplan los criterios de estabilidad, lo cual supondría la aparición de fases para alcanzar un nuevo equilibrio estable. Ahora bien, cabe la posibilidad de que la evolución de un sistema, formado por dos fases en equilibrio, sea tal que dichas fases se hagan cada vez más semejantes; se estaría así ante un *fenómeno crítico* que tiene lugar sin transición de fase.

12.4. Criterios de estabilidad en términos de la función de Helmholtz

Si la ecuación (12A.7) se particulariza para las funciones S y V, adopta la forma

$$\delta(TS) = T\delta S + S\delta T + \delta T\delta S \tag{12.36}$$

de donde se sigue que

$$T\delta S = \delta(TS) - S\delta T - \delta T\delta S \tag{12.37}$$

y al sustituir en (12.1b), se obtiene

$$\delta U = -S\delta T - P\delta V + \delta(TS) - \delta T\delta S + \delta I \qquad (\delta I > 0) \tag{12.38}$$

Al recordar la definición de la función de Helmholtz , resulta inmediato que su variación viene dada por

$$\delta F = \delta U - \delta(TS) \tag{12.39}$$

con lo que al eliminar $\delta(TS)$ entre las dos últimas ecuaciones, se llega al resultado

$$\delta F = -S\delta T - P\delta V - \delta T\delta S + \delta I \qquad (\delta I > 0) \tag{12.40}$$

Por otra parte, de acuerdo con lo establecido en el Apéndice 12A, las ecuaciones (12A.3)-(12A.5) se particularizan del modo siguiente

$$\delta F = \delta^{(1)}F + \frac{1}{2!}\delta^{(2)}F + \ldots \tag{12.41}$$

$$\delta^{(1)}F = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \delta T + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \delta V = -S\delta T - P\delta V \tag{12.42}$$

$$\begin{aligned}\delta^{(2)}F &= \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V (\delta T)^2 + 2\frac{\partial^2 F}{\partial T\,\partial V}\delta T\delta V + \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T (\delta V)^2 = \\ &= -\frac{C_V}{T}(\delta T)^2 - 2\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \delta T\delta V - \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T (\delta V)^2\end{aligned} \tag{12.43}$$

con lo cual (12.40) se convierte en

$$\delta^{(1)}F + \frac{1}{2}\delta^{(2)}F + \ldots = \delta^{(1)}F - \delta T\delta S + \delta I \qquad (\delta I > 0) \tag{12.44}$$

Al tener en cuenta (3.21), el producto $\delta T \delta S$ viene dado por

$$\delta T \delta S = \frac{C_V}{T}(\delta T)^2 + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \delta T \delta V \tag{12.45}$$

y despreciando variaciones de orden superior al segundo, la expresión conjunta de (12.44) y (12.45) da lugar a la igualdad

$$\frac{1}{2}\delta^{(2)}F = -\frac{C_V}{T}(\delta T)^2 - \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \delta T \delta V + \delta I \qquad (\delta I > 0) \tag{12.46}$$

que al sustituir $\delta^{(2)}F$ por el segundo miembro de (12.43) conduce al resultado

$$\frac{C_V}{T}(\delta T)^2 - \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T (\delta V)^2 = 2\delta I > 0 \tag{12.47}$$

para lo cual han de satisfacerse simultáneamente las condiciones

$$\frac{C_V}{T} > 0 \qquad -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{V\kappa} > 0 \tag{12.48}$$

que coinciden con las desigualdades (12.7) y (12.9) deducidas anteriormente. Nótese que si se compara (12.48) con (12.43), las condiciones de estabilidad pueden escribirse

$$\frac{C_V}{T} = -\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V > 0 \qquad -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T > 0 \tag{12.49}$$

12.5. Criterios de estabilidad en términos de la función de Gibbs

Si además de la ecuación (12.37) se considera su homóloga para la presión y el volumen

$$P\delta V = \delta(PV) - V\delta P - \delta P \delta V \tag{12.50}$$

la variación de energía interna propuesta por (12.1b) se convierte en

$$\delta U = -S\delta T + V\delta P + \delta(TS - PV) + \delta P \delta V - \delta T \delta S + \delta I \qquad (\delta I > 0) \tag{12.51}$$

que al hacer uso de la ecuación propuesta en el Ejercicio A12.4, se transforma en

$$\delta U = -S\delta T + V\delta P + \delta(TS - PV) + \delta^{(2)}G + \delta I \qquad (\delta I > 0) \tag{12.52}$$

Por otra parte, de la definición de la función de Gibbs $G = U - TS + PV$ se sigue que

$$\delta G = \delta U - \delta(TS - PV) \tag{12.53}$$

lo que permite transformar (12.52) en

$$\delta G = -S\delta T + V\delta P + \delta^{(2)}G + \delta I \qquad (\delta I > 0) \tag{12.54}$$

y teniendo en cuenta las variaciones de la función de Gibbs

$$\delta G = \delta^{(1)}G + \frac{1}{2!}\delta^{(2)}G + \ldots \tag{12.55}$$

$$\delta^{(1)}G = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \delta T + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T \delta P = -S\delta T + V\delta P \tag{12.56}$$

$$\begin{aligned} \delta^{(2)}G &= \frac{\partial^2 G}{\partial T^2}(\delta T)^2 + 2\frac{\partial^2 G}{\partial T\,\partial P}\delta T\delta P + \frac{\partial^2 G}{\partial P^2}(\delta P)^2 = \\ &= -\frac{C_P}{T}(\delta T)^2 + 2\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \delta T\delta P + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T (\delta P)^2 \end{aligned} \tag{12.57}$$

conduce al resultado

$$0 = \frac{1}{2}\delta^{(2)}G + \delta I \qquad (\delta I > 0) \tag{12.58}$$

que pone de manifiesto que $\delta^{(2)}G < 0$.

Por consiguiente, la condición de estabilidad en este caso requiere que $-\delta^{(2)}G$ sea definida positiva, de tal modo que haciendo uso de la última de las igualdades (12.58) es un sencillo cálculo demostrar que para que el sistema sea estable han de ser positivos C_P, C_V y κ.

12.6. Criterios de estabilidad termodinámica para un sistema pluricomponente

El tratamiento de la estabilidad de un sistema químico se aborda con toda generalidad en [Criado-Sancho y Casas-Vázquez (2004)]; sin embargo, con el fin de simplificar el desarrollo y la notación, se va a recurrir a una exposición simplificada, que se basa en considerar que tanto la temperatura como la presión del sistema no experimentan ninguna variación. Puesto que se adoptan T y P como variables que son objeto de control, resulta lo más indicado trabajar con la función de Gibbs; así, a partir de la definición (5.6), resulta inmediato que su expresión diferencial para un sistema multicomponente viene dada por

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}P + \sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i \tag{12.59}$$

que, en condiciones de constancia de T, P, se convierte en

$$(\mathrm{d}G)_{T,P} = \mathrm{d}\tilde{G} = \sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i \tag{12.60}$$

de tal modo que la variación $\delta\tilde{G}$, provocada por variaciones arbitrarias de la composición, puede expresarse en términos de las variaciones de G órdenes sucesivos

$$\delta\tilde{G} = \delta^{(1)}\tilde{G} + \frac{1}{2!}\delta^{(2)}\tilde{G} + \ldots \tag{12.61}$$

$$\delta^{(1)}\tilde{G} = \sum_i \mu_i \delta n_i \tag{12.62}$$

$$\delta^{(2)}\tilde{G} = \sum_i \sum_j \frac{\partial \mu_i}{\partial n_i \, \partial n_j} \delta n_i \delta n_j \tag{12.63}$$

Si en los dos miembros de $G = U - TS + PV$ se toman variaciones arbitrarias manteniendo constantes T y P, se puede escribir

$$(\delta G)_{T,P} = \delta\tilde{G} = \delta U - T\delta S + P\delta V \tag{12.64}$$

Cuando, además del trabajo de expansión, sólo se considera trabajo químico, la ecuación (12.1a) adopta la forma

$$\delta U = T\delta S - P\delta V + \sum_i \mu_i \delta n_i + \delta I \qquad (\delta I > 0) \tag{12.65}$$

que sustituida en (12.64) da lugar a la nueva ecuación

$$\delta \tilde{G} = \sum_i \mu_i \delta n_i + \delta I \qquad (\delta I > 0) \tag{12.66}$$

y al tener en cuenta (12.61)-(12.63), se concluye que $\delta^{(2)}\tilde{G} > 0$. Nótese que esta forma cuadráticas posee carácter definido positivo, a diferencia de lo que sucede con $\delta^{(2)}G$.

Por otra parte, al expresar $\delta^{(2)}\tilde{G}$ de acuerdo con la notación matricial empleada en la ecuación (12.A9), es posible escribir

$$\delta^{(2)}\tilde{G} = \left(\delta n_1 \ \ldots \ \delta n_C\right) \cdot \begin{pmatrix} \dfrac{\partial \mu_1}{\partial n_1} & \cdots & \dfrac{\partial \mu_1}{\partial n_C} \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ \dfrac{\partial \mu_C}{\partial n_1} & \cdots & \dfrac{\partial \mu_C}{\partial n_C} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \delta n_1 \\ \cdots \\ \delta n_C \end{pmatrix} \tag{12.67}$$

de tal modo que para garantizar el carácter definido positivo de $\delta^{(2)}\tilde{G}$, han de satisfacerse las desigualdades homólogas de (12A.10)

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial n_1} > 0, \quad \begin{vmatrix} \dfrac{\partial \mu_1}{\partial n_1} & \dfrac{\partial \mu_1}{\partial n_2} \\ \dfrac{\partial \mu_2}{\partial n_1} & \dfrac{\partial \mu_2}{\partial n_2} \end{vmatrix} > 0, \ \ldots. \ \begin{vmatrix} \dfrac{\partial \mu_1}{\partial n_1} & \cdots & \dfrac{\partial \mu_1}{\partial n_C} \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ \dfrac{\partial \mu_C}{\partial n_1} & \cdots & \dfrac{\partial \mu_C}{\partial n_C} \end{vmatrix} > 0 \tag{12.68}$$

Ahora bien, si se tiene en cuenta que para un sistema pluricomponente los componentes pueden ordenarse de diferentes maneras, la primera de las desigualdades de (12.68) puede escribirse para cada uno de los componentes, con lo cual

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial n_i} > 0 \qquad (i =, 1, \ \ldots, C) \tag{12.69}$$

APÉNDICE 12A

Variaciones que experimenta una función de *n* variables

Si se considera el conjunto de variables termodinámicas independientes a_1, ..., a_L, cualquier otra magnitud termodinámica Z depende de ellas de acuerdo con una relación funcional

$$Z = Z(a_1,...,a_L) \tag{12A.1}$$

y cuando las variables independientes experimentan variaciones arbitrarias, la función Z experimenta el cambio

$$\delta Z = Z(a_1 + \delta a_1,\ldots,a_L + \delta a_L) - Z(a_1,\ldots,a_L) \tag{12A.2}$$

La variación δZ puede expresarse mediante un desarrollo de Taylor [Apostol (1960), pág. 122-123; Chilov (1975), págs. 129-133]

$$\delta Z = \delta^{(1)} Z + \frac{1}{2!}\delta^{(2)} Z + \ldots \tag{12A.3}$$

siendo

$$\delta^{(1)} Z = \sum_{i=1}^{L}\left(\frac{\partial Z}{\partial a_i}\right)\delta a_i \tag{12A.4}$$

$$\delta^{(2)} Z = \sum_{i=1}^{L}\sum_{j=1}^{L}\frac{\partial^2 Z}{\partial a_i\,\partial a_j}\delta a_i \delta a_j \tag{12A.5}$$

donde con el símbolo $\delta^{(j)}$ se denotan las variaciones de los sucesivos órdenes.

Nótese que cuando las variaciones δa_i son lo suficientemente pequeñas en valor absoluto, pueden despreciarse las $\delta^{(j)}Z$ de orden superior o igual al segundo —situación en la que los incrementos de las variables independientes se designan como *diferenciales*— y el desarrollo (12A.3) se convierte

$$\delta Z = \delta^{(1)} Z = \sum_{i=1}^{L}\left(\frac{\partial Z}{\partial a_i}\right)\mathrm{d}a_i \tag{12A.6}$$

que pone de manifiesto que $\delta^{(1)}Z$ coincide con la expresión diferencial de Z «habitual», expresada por la ecuación (1.8).

Desde un punto de vista intuitivo, puede entenderse que da_i y δa_i sólo se diferencian en la magnitud de su valor absoluto, pero al trabajar con variables dependientes, cual es el caso de Z, las operaciones con d y con δ no siguen exactamente las mismas reglas. Así, cuando se calcula la variación de un producto

$$\delta(ZW) = (Z + \delta Z)(W + \delta W) - ZW = Z\delta W + W\delta Z + \delta Z\delta W \qquad (12A.7)$$

se pone de manifiesto que difiere de lo previsto para la diferencial de un producto, ya que el término $\delta Z\delta W$ no puede despreciarse al considerar contribuciones de orden superior al primero, lo cual sucede cuando se tienen en cuenta $\delta^{(2)}$, $\delta^{(3)}$,…

Al estudiar los extremos de las funciones de más de una variable, juegan un papel fundamental las diferenciales de primero y segundo orden [Apostol (1960), pág. 146; Chilov (1975), pág. 138] ya que, de acuerdo con la notación que se viene utilizando, los extremos de la función Z han de satisfacer las condiciones

$$\delta^{(1)}Z = 0 \quad \text{(condición necesaria)} \qquad \delta^{(2)}Z \begin{cases} > 0 & \text{existe mínimo} \\ < 0 & \text{existe máximo} \end{cases} \qquad (12A.8)$$

Expresar estas condiciones en términos de las derivadas de Z no ofrece dificultad en el caso de $\delta^{(1)}Z$, ya que (12A.4) pone de manifiesto que al introducir un conjunto arbitrario de variaciones —en el que cada una de las δa_i puede tener el signo y valor absoluto que se desee— la única posibilidad de garantizar que $\delta^{(1)}Z = 0$ es que se anulen todas las derivadas primeras de Z. Sin embargo, la situación dista mucho de ser trivial en el caso de $\delta^{(2)}Z$, lo que obliga a recurrir al estudio de la *forma cuadrática* asociada con ella, para lo que la ecuación (12A.5) ha de escribirse en la forma

$$\delta^{(2)}Z = \left(\delta a_1 \ \ldots \ \delta a_L\right) \cdot \begin{pmatrix} \dfrac{\partial^2 Z}{\partial a_1^2} & \cdots & \dfrac{\partial^2 Z}{\partial a_L\, \partial a_1} \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ \dfrac{\partial^2 Z}{\partial a_L\, \partial a_1} & \cdots & \dfrac{\partial^2 Z}{\partial a_L^2} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \delta a_1 \\ \cdots \\ \delta a_L \end{pmatrix} \qquad (12A.9)$$

diciéndose que la forma cuadrática es *definida positiva* cuando $\delta^{(2)}Z > 0$ y *definida negativa* en el caso $\delta^{(2)}Z < 0$.

Si por comodidad nos ceñimos al primer caso, el carácter definido positivo viene garantizado si se satisfacen las condiciones [Shilov (1977), pág. 209].

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial a_1^2} > 0, \quad \begin{vmatrix} \dfrac{\partial^2 Z}{\partial a_1^2} & \dfrac{\partial^2 Z}{\partial a_1 \partial a_2} \\ \dfrac{\partial^2 Z}{\partial a_1 \partial a_2} & \dfrac{\partial^2 Z}{\partial a_2^2} \end{vmatrix} > 0, \quad .... \quad \begin{vmatrix} \dfrac{\partial^2 Z}{\partial a_1^2} & \cdots & \dfrac{\partial^2 Z}{\partial a_L \partial a_1} \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ \dfrac{\partial^2 Z}{\partial a_L \partial a_1} & \cdots & \dfrac{\partial^2 Z}{\partial a_L^2} \end{vmatrix} > 0 \qquad (12A.10)$$

En el Ejercicio 12.1 se deducen estas desigualdades para el caso de una forma cuadrática de dimensión 2.

EJERCICIOS DE AUTOEVALUACIÓN

Ejercicio A12.1

De acuerdo con lo expuesto en este capítulo, se verifica que:

a) Los estados de equilibrio corresponden a mínimos de la superficie $U = U(S,V)$.
b) En el punto crítico se anula el determinante de la matriz fundamental.
c) El hecho de que $\delta^{(2)}U > 0$ implica que $U = U(S,V)$ posee un mínimo.
d) El hecho de que $\delta^{(2)}G < 0$ implica que $G = G(T,P)$ posee un mínimo.

Ejercicio A12.2

Para que una ecuación de estado del tipo virial en serie de potencias de la presión pueda predecir punto crítico:

a) Todos los coeficientes del virial han de tener una determinada dependencia funcional respecto de la temperatura.
b) El desarrollo ha de truncarse para términos superiores al tercero.
c) Nunca es posible predecir punto crítico.
d) Sólo predice punto crítico si se toma un número suficientemente elevado de coeficientes del virial.

Ejercicio A12.3

Dada la matriz

$$\mathbf{J} = \begin{pmatrix} \left(\dfrac{\partial T}{\partial S}\right)_V & \left(\dfrac{\partial T}{\partial V}\right)_S \\ \left(\dfrac{\partial P}{\partial S}\right)_V & \left(\dfrac{\partial P}{\partial V}\right)_S \end{pmatrix} \tag{12.70}$$

a) Demuéstrese que el hecho de ser positivo el determinante de la matriz fundamental, implica que $|\mathbf{J}| < 0$.

b) Demuéstrse que se verifica

$$\begin{pmatrix} \mathrm{d}T \\ \mathrm{d}P \end{pmatrix} = \mathbf{J} \cdot \begin{pmatrix} \mathrm{d}S \\ \mathrm{d}V \end{pmatrix} \tag{12.71}$$

Ejercicio A12.4

Demuéstrese que, cuando se consideran P y T como variables independientes, se verifica la relación siguiente

$$\delta P \delta V - \delta T \delta S = \delta^{(2)} G \tag{12.72}$$

Ejercicio A12.5

Demuéstrese que la desigualdad

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right)^2 > 0 \tag{12.73}$$

implica necesariamente que

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T}\right)^2 > 0 \tag{12.74}$$

Ejercicio A12.6

Determínese para qué valores de su composición es termodinámicamente estable una mezcla ideal.

SOLUCIONARIO

CAPÍTULO 1

Ejercicio A1.1

La respuesta correcta es la c. Si el sistema solo tiene dos grados de libertad, al mantener constantes dos variables de estado se puede alcanzar un estado de equilibrio (caso representado en la Figura 1.1), pero no «trazar» la curva que correspondería a un proceso (caso esquematizado en las Figuras 1.5 o 1.6)

Ejercicio A1.2

Son correctas las proposiciones a y c.

El concepto adiabático es aplicable al proceso, no al estado del sistema, por consiguiente, cualquier proceso que transcurra en condiciones de aislamiento térmico es adiabático, sea cual sea el modo como se realiza.

Ejercicio A1.3

La respuesta correcta es la a. Conviene matizar que en la proposición b ha de tenerse en cuenta que los estados inicial y final deben corresponder a situaciones de equilibrio, aun cuando los procesos sean irreversibles.

Con relación al calor y al trabajo, ha de tenerse en cuenta que son funciones de proceso y, por consiguiente, su valor puede ser diferente para cada transformación, independientemente de que los estados inicial y final sean los mismos.

Ejercicio A1.4

La primera idea que podría considerarse es efectuar las dos integraciones sucesivas

$$Z = \int f_1(a_1, a_2)\mathrm{d}a_1 + \int f_2(a_1, a_2)\mathrm{d}a_2 \tag{a}$$

de las cuales se generan las funciones primitivas F_1 y F_2

$$F_1(a_1, a_2) = \int f_1(a_1, a_2)\mathrm{d}a_1 \qquad F_2(a_1, a_2) = \int f_2(a_1, a_2)\mathrm{d}a_2 \tag{b}$$

De acuerdo con lo anterior, la expresión de Z debería ser

$$\begin{aligned} Z &= \left[F_1(a_1, a_2) + \Psi_1(a_2)\right] + \left[F_2(a_1, a_2) + \Psi_2(a_1)\right] = \\ &= F_1(a_1, a_2) + F_2(a_1, a_2) + \left[\Psi_1(a_2) + \Psi_2(a_1)\right] \end{aligned} \tag{c}$$

donde $\Psi_1(a_2)$ y $\Psi_2(a_1)$ hacen el papel de constantes de integración. Ahora bien, como $\Psi_1(a_2)$ y $\Psi_2(a_1)$ son funciones genéricas, cuya expresión explícita no es preciso definir, el resultado (c) es una *solución indeterminada* y el problema no queda resuelto.

Para llegar a una solución aceptable, ha de tenerse en cuenta que el problema planteado es encontrar una función que satisfaga, de *forma simultánea*, las dos relaciones siguientes:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial a_1}\right)_{a_2} = f_1(a_1, a_2) \qquad \left(\frac{\partial Z}{\partial a_2}\right)_{a_1} = f_2(a_1, a_2) \tag{d}$$

Haciendo uso de las primitivas (b), se concluye que la función Z debe satisfacer las dos igualdades

$$Z = F_1(a_1, a_2) + \Psi_1(a_2) \tag{e1}$$

$$Z = F_2(a_1, a_2) + \Psi_2(a_1) \tag{e2}$$

Ejercicio A1.5

En este caso, las ecuaciones (e1) y (e2) del ejercicio anterior adoptan la forma

$$Z = -aP^2\theta + \frac{1}{2}\theta^2 + \Psi_1(P) \tag{a1}$$

$$Z = -aP^2\theta + \frac{1}{3}P^3 + \Psi_2(\theta) \tag{a2}$$

Al igualar los segundos miembros de (a1) y (a2), se llega a la relación

$$\frac{1}{2}\theta^2 - \Psi_2(\theta) = \frac{1}{3}P^3 - \Psi_1(P) \qquad \text{(b)}$$

que requiere que ambos miembros sean iguales a una constante C'. Por consiguiente, de (b) se siguen las relaciones

$$\Psi_1(P) = \frac{1}{3}P^3 - C' \qquad \Psi_2(\theta) = \frac{1}{2}\theta^2 - C' \qquad \text{(c)}$$

que sustituidas en (a1) y (a2) e introduciendo la nueva constante $C = -C'$ conducen al resultado

$$Z = -aP^2\theta + \frac{1}{2}\theta^2 + \frac{1}{3}P^3 + C \qquad \text{(d)}$$

Ejercicio A1.6

Al considerer de nuevo la ecuación (1.1a) hay que tener en cuenta que, de acuerdo con lo establecido en la Figura 1.2, la fuerza viene dada por $\boldsymbol{F} = PA\boldsymbol{n}$, en tanto que el vector desplazamiento tiene sentido contrario al vector mostrado en la Figura 1.2; es decir, ahora será $-\mathrm{d}\boldsymbol{l}$. Por consiguiente

$$đW = \boldsymbol{F} \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{l} = -PA\boldsymbol{n} \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{l} = -PA\mathrm{d}l$$

Por otra parte, en la Figura A1.1, se pone de manifiesto que para una expansión se verifica $A\mathrm{d}l = \mathrm{d}V$ y, por consiguiente, se concluye que $đW = -P\mathrm{d}V$.

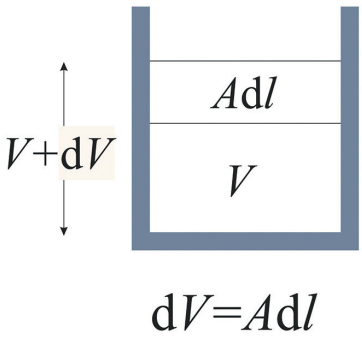

Figura A1.1.

CAPÍTULO 2

Ejercicio A2.1

Solo es correcta la proposición b. Desde el momento que se considera que la temperatura es una variable de estado, solo está definida en equilibrio; asimismo, en el caso de la temperatura se ha hecho mención explícita a su carácter de propiedad común de todos los sistemas en equilibrio térmico.

Por lo que respecta a las proposiciones d, conviene resaltar que:

— La escala Celsius se define como relación lineal entre la temperatura y una propiedad termométrica genérica (lo que exige dos puntos fijos), en tanto que la escala del gas ideal postula proporcionalidad entre T y la propiedad termométrica (solo requiere un parámetro).

— Los puntos fijos de ambas escalas corresponden a situaciones físicas diferentes.

— La propiedad termométrica que considera la escala del gas ideal corresponde necesariamente a la definida por (2.8).

Ejercicio A2.2

Son correctas las respuestas c y d, tal como se deduce de las ecuaciones (2.7) y (2.12).

Ejercicio A2.3

Solo es correcta la proposición d. Para demostrarlo, se escribe la expresión de dP, usando como variables independientes T y V, se hace dV = 0 y se tienen en cuenta las ecuaciones (2.39) y (2.42). Así se obtiene

$$(\mathrm{d}P)_V = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T = \frac{\alpha}{\kappa}\mathrm{d}T$$

$$\Delta P = \frac{\alpha}{\kappa}\Delta T$$

y basta sustituir en esta última expresión los datos del enunciado, para obtener $\Delta P = 22{,}2$ atm.

Ejercicio A2.4

La única proposición correcta es la a. Para justificarlo, hay que tener en cuenta que:

— El trabajo puede calcularse a partir del área entre la curva que representa el proceso en un diagrama *P*-*V* y el eje de abscisas.

— Por tratarse de una compresión el trabajo es positivo.

Así, al representar en la Figura A2.1 los procesos indicados en el enunciado

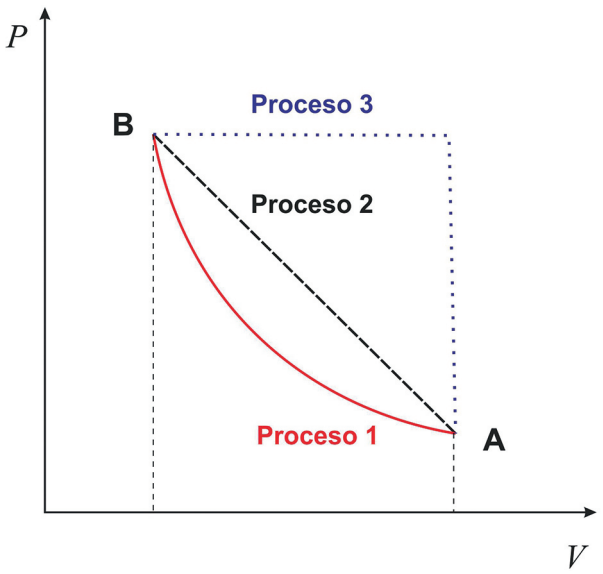

Figura A2.1

se concluye que: $W_1 < W_2 < W_3$

Por otra parte, $\Delta U = Q + W$ y como la variación de energía interna es la misma en todos los procesos, los calores de los procesos considerado satisfacen.

$$\Delta U - Q_1 = W_1 < W_2 = \Delta U - Q_2 \longrightarrow -Q_1 < -Q_2 \longrightarrow Q_1 > Q_2$$

Ejercicio A2.5

La expresión propuesta en el enunciado es completamente errónea, ya que la cantidad diferencial de calor no viene dada por $đQ = C_V \mathrm{d}T$, sino por la expresión (2.29). El error es consecuencia de suponer tácitamente que la segunda de las igualdades (2.25) es una derivada del calor; ello no tiene sentido, puesto que no existe la función $Q = Q(T,V)$ ya que Q depende del proceso y no sólo del estado del sistema.

Ejercicio A2.6

Si se tiene en cuenta (2.43) es posible escribir

$$\mathrm{d}V = -\kappa V_0 \exp(-\kappa P)\mathrm{d}P \tag{a}$$

Así, el trabajo asociado al proceso viene dado por

$$\begin{aligned} W &= -\int_{V_1}^{V_2} P\mathrm{d}V = \\ &= \kappa V_0 \int_{P_1}^{P_2} P\exp(-\kappa P)\mathrm{d}P = -V_0\left[P\exp(-\kappa P) + \frac{1}{\kappa}\exp(-\kappa P)\right]_{P_1}^{P_2} \end{aligned} \tag{b}$$

y se llega al resultado

$$W = -V_0 \exp(-\kappa P_1)\left\{\left[P_2 \exp(-\kappa\Delta P) - P_1\right] + \frac{1}{\kappa}\left[\exp(-\kappa\Delta P) - 1\right]\right\} \tag{c}$$

donde se ha introducido la nueva variable $\Delta P = P_2 - P_1$.

Ejercicio A2.7

a) Al integrar en (2.38), se llega al resultado

$$V = V_1 \exp[\alpha(T - T_1)] \tag{a}$$

b) Si en la primera de las igualdades de (2.6) se sustituye x por el volumen previsto por la expresión (a) y se considera que las temperaturas T_1 y T_2 corresponden a la solidificación del agua y a su punto de ebullición normal, respectivamente, es posible escribir

$$\theta = 100\frac{V_1\exp[\alpha(T-T_1)]-V_1}{V_1\exp[\alpha(T_2-T_1)]-V_1} \qquad \text{(b)}$$

de donde se sigue que:

$$\theta = 100\frac{\exp[\alpha(T-T_1)]-1}{\exp(100\alpha)-1} \qquad \text{(c)}$$

c) Si se considera que α posee un valor suficientemente bajo, es posible recurrir a la aproximación $\exp y \cong 1 + y$, de tal modo que (c) se convierte en

$$\theta = 100\frac{\exp[]-1}{\exp()-1} \cong 100\frac{\alpha(T-T_1)}{100\alpha} = T-T_1 \qquad \text{(d)}$$

que está de acuerdo con (2.12).

Ejercicio A2.8

Los volúmenes del bulbo (B) y del fluido (F) vienen dados por

$$V^{(B)} \simeq V_0^{(B)}(1+\alpha^{(B)}\Delta T) \qquad V^{(F)} \simeq V_0^{(F)}(1+\alpha^{(F)}\Delta T)$$

y al comienzo del experimento ha de cumplirse $V_0^{(B)} = V_0^{(F)}$

Por lo que respecta al capilar, se verifica

$$hS \simeq hS^0(1+\sigma\Delta T)$$

y tras el calentamiento, el fluido ocupa el bulbo y el capilar, de tal modo que

$$V_0^{(F)}(1+\alpha^{(F)}\Delta T) = V_0^{(B)}(1+\alpha^{(B)}\Delta T) + hS^0(1+\sigma\Delta T)$$

Tras reordenar la expresión anterior, se puede conocer el valor de h

$$h = \frac{V_0^{(B)}}{S^0}\frac{\alpha^{(F)}-\alpha^{(B)}}{1+\sigma\Delta T}\Delta T \simeq \frac{V_0^{(B)}(\alpha^{(F)}-\alpha^{(B)})}{S^0}\Delta T$$

donde la segunda igualdad se deduce de la hipótesis del enunciado.

Ejercicio A2.9

Si se adoptan T y P como variables independiente, dV viene dado por

$$\mathrm{d}V = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \mathrm{d}P \tag{a}$$

con lo cual (2.29) puede escribirse como

$$\begin{aligned} \text{đ}Q &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right]\left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \mathrm{d}P\right] = \\ &= \left\{C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right\}\mathrm{d}T + \{\ldots\}\,\mathrm{d}P \end{aligned} \tag{b}$$

donde se ha hecho uso de la definición de C_V dada en (2.37).

Al comparar entre sí los términos que multiplican a dT en (b) y en (2.34), se concluye que

$$C_P = C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = C_V + V\alpha\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] \tag{c}$$

donde la última igualdad se obtiene al tener en cuenta (2.37) y (2.38). Por consiguiente, basta reordenar en (c) para llegar al resultado propuesto en el enunciado.

CAPÍTULO 3

Ejercicio A3.1

Son falsas todas las afirmaciones, ya que (3.15) pone de manifiesto que coincide con dS ¡no con el valor de S! siempre que đQ se intercambie de forma reversible.

Ejercicio A3.2

Son falsas todas las proposiciones, ya que lo que subyace en el segundo principio es que sólo en los procesos adiabáticos reversibles la transformación «transcurre sobre» la superficie adiabática. La irreversibilidad implica «saltos» de una a otra adiabática.

Finalmente, conviene resaltar que por todo punto representativo de un estado de equilibrio «pasan» isotermas y adiabáticas. Por consiguiente, los procesos pueden «transcurrir» por uno u otro camino, dependiendo de cuáles sean las condiciones experimentales.

Ejercicio A3.3

Son correctas las proposiciones c y d.

De acuerdo con (3.14) la entropía de un sistema *aislado* aumenta, necesariamente, cuando en él tiene lugar un proceso irreversible; sin embargo, esta conclusión no puede hacerse extensiva a sistemas no aislados.

Al tener en cuenta el carácter de variable extensiva de la entropía, para el conjunto formado por el sistema y el exterior se verifica

$$S_{univer} = S_{sistema} + S_{exterior}$$

de lo que se concluye que

$$\mathrm{d}S_{univer} = \mathrm{d}S_{sistema} + \mathrm{d}S_{exterior} > 0$$

Por tanto, todo proceso irreversible da lugar al aumento de entropía del universo, aun cuando disminuyera la entropía del sistema.

Ejercicio A3.4

Las respuestas correctas son a y c.

Para un proceso reversible en el que permanezca constante la energía interna se verifica $Q = -W$. En el caso de una compresión el sistema recibe trabajo ($W > 0$), con lo cual

$$dS = đQ/T = -đW/T < 0$$

Por otra parte, de (3.22) y (2.38) se sigue que para una compresión isoterma

$$dS = -V\alpha dP < 0$$

y, por consiguiente, $\Delta S < 0$.

Finalmente, resulta obligado recordar que el incremento de entropía es nulo en los procesos adiabáticos que tienen lugar de forma reversible.

Ejercicio A3.5

Son correctas las respuestas c y d.

Con relación a la proposición d, el enunciado de Nernst establece que $\Delta S = 0$ cuando $T = 0$, lo cual implica que la entropía deja de depender de las variables de estado diferentes de la temperatura.

Ejercicio A3.6

La única respuesta correcta es la d. Nótese que para el proceso considerado, se verifica

$$Q = nc_v\Delta T \longrightarrow \Delta T = \frac{Q}{nc_v} = 0{,}04 \text{ K}$$

Por lo tanto, el incremento de temperatura es igual en todas las etapas (pero no vale 0,01 K como se dice en la proposición b del enunciado). Como consecuencia de lo anterior, la temperatura después de la etapa i viene dada por $T_i = 320 + 0{,}04i$ y la correspondiente variación de entropía vale

$$\Delta S_i = \frac{Q}{T_i} = \frac{0,5}{320+0,04i} \ \ (\mathrm{JK^{-1}mol^{-1}})$$

Para la última etapa se verifica

$$\Delta S_{fin} = \frac{0,5}{350 - 0,04} = 1,429\times10^{-3}\ \mathrm{JK^{-1}mol^{-1}}$$

Ejercicio A3.7

La respuesta correcta es la b. Para justificarlo, han de tenerse en cuenta las ideas siguientes:

— La entropía es una función de estado y, por consiguiente su variación depende de los estado inicial y final.

— Para un gas ideal la energía interna sólo depende de T.

— La expansión irreversible de un sistema confinado en un termostato no es un proceso isotermo. Eso sí, al alcanzarse el equilibrio, la temperatura del sistema será la del termostato.

— El calor no es una función de estado.

Ejercicio A3.8

a) Se adoptan como variables independientes T y P.

Se toma como punto de partida la ecuación (2.34), que junto con (3.13) permite escribir

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \mathrm{d}T + \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V\right]\mathrm{d}P \qquad \text{(a)}$$

Al aplicar la igualdad de derivadas cruzadas en (a), se lleva a cabo un proceso análogo al seguido en la secuencia de las ecuaciones (3.16)-(3.20) y del cual se concluye que

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T} \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{b}$$

b) Se adoptan como variables independientes P y V.

Se comienza por despejar dT en (3.21)

$$\mathrm{d}T = \frac{T}{C_V}\left[\mathrm{d}S - \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}V\right] \tag{c}$$

y sustituir en (3.22), con lo cual se llega a la expresión

$$\mathrm{d}S = \frac{C_V}{C_P - C_V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \mathrm{d}P + \frac{C_P}{C_P - C_V}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}V \tag{d}$$

Por lo que respecta a la diferencia $C_P - C_V$ puede expresarse en términos de la ecuación de estado. Para ello, se expresan de forma conjunta las expresiones (3.19) y (2.44) propuesta en el Ejercicio A2.9, con lo cual se llega al resultado

$$C_P - C_V = TV\alpha\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \tag{e}$$

Tras tener en cuenta (2.38), la ecuación (e) puede escribirse en la forma

$$\frac{1}{C_P - C_V} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \tag{f}$$

que sustituida en (d) conduce a la ecuación (3.23).

Ejercicio A3.9

Si se denotan con el subíndice 1 las magnitudes referentes al agua y con el subíndice 2 las del hierro, la temperatura final del sistema T se obtiene igualando el calor cedido por el hierro y el recibido por el agua, es decir:

$$m_2 C_2 (T_2 - T) = m_1 C_1 (T - T_1) \qquad \text{(a)}$$

de donde se deduce

$$T = \frac{m_1 C_1 T_1 + m_2 C_2 T_2}{m_1 C_1 + m_2 C_2} = 293{,}4 \text{ K} \qquad \text{(b)}$$

Este resultado pone de manifiesto que el agua varía muy poco su temperatura (se comporta como *baño termostático*).

$$\Delta S_1 = \int \frac{đQ}{T} = m_1 C_1 \int_{293{,}2}^{293{,}4} \frac{dT}{T} = 4180 \ln \frac{293{,}4}{293{,}2} = 2{,}86 \text{ J K}^{-1} \qquad \text{(c)}$$

$$\Delta S_2 = \int \frac{đQ}{T} = m_2 C_2 \int_{473{,}2}^{293{,}4} \frac{dT}{T} = 4{,}57 \ln \frac{293{,}4}{473{,}2} = -2{,}18 \text{ J K}^{-1} \qquad \text{(d)}$$

Ejercicio A3.10

A partir de las ecuaciones (3.21) y (2.10) es posible escribir:

$$(\Delta S)_T = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV = nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad \text{(a)}$$

que, a partir de los datos del enunciado, conduce al resultado $V_2 = 2{,}00$ m^3.

CAPÍTULO 4

Ejercicio A4.1

La única respuesta correcta es d. Al formular de forma conjunta (4.1a) y la expresión propuesta en el enunciado, se sigue que

$$\left(\partial P / \partial T\right)_V = b / a$$

con lo cual se deduce que la derivada de la energía interna viene dada por

$$\left(\partial U / \partial V\right)_T = T(b/a) - P = T(b/a) - [-V/a + V_0/a + T(b/a)] = (V - V_0)/a$$

y su integración integración conduce al resultado

$$U = \frac{1}{2a}(V - V_0)^2 + \phi(T)$$

Ejercicio A4.2

La única proposición correcta es la d.

El enunciado es incorrecto, ya que en este tipo de proceso, ha de aplicarse la ecuación (4.53). De acuerdo con ella, al fijar la presión exterior —que será la del estado final— se obtiene la temperatura del estado final, de tal modo que de su valor y el de la presión se calcule el volumen. Por tanto, el volumen del estado final no se puede fijar a priori como se dice en el enunciado.

Nótese que, de acuerdo con (4.52), el valor del volumen $3V_1$ es el que correspondería al estado final si la transformación adiabática se hubiera llevado a cabo reversiblemente. Ello supondría llegar al mismo estado final mediante un proceso adiabático reversible que mediante uno irreversible, lo cual contradice la *inaccesibilidad adibática* a la que se hizo referencia en el Capítulo 3.

Ejercicio A4.3

La única respuesta correcta es la a. Para justificarlo, se comienza operando en la ecuación (4.35) para, con ayuda de (2.41), llegar al resultado

$$\kappa_S = -\frac{1}{V}\frac{C_V}{C_P}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{C_V}{C_P}\kappa$$

de tal modo que

$$\kappa - \kappa_S = \kappa - \frac{C_V}{C_P}\kappa = \frac{\kappa}{C_P}(C_P - C_V)$$

y basta aplicar la ecuación (4.24b) para concluir que

$$\kappa - \kappa_S = TV\alpha^2 / C_P$$

Ejercicio A4.4

Las presiones, volúmenes y temperaturas de los estados A, B y C vienen relacionadas por las ecuaciones (4.4) (4.50) y (4.52)

$$P_1V_1 = P_3V_2 \qquad V_1T_1^{1/(\gamma-1)} = V_2T_2^{1/(\gamma-1)} \qquad P_1V_1^{\gamma} = P_2V_2^{\gamma} \tag{a}$$

de las cuales se deducen las nuevas igualdades

$$\frac{P_2}{P_3} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} \qquad \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} \tag{b}$$

Por consiguiente, a partir de los datos del enunciado puede construirse la tabla

Estado	P (atm)	V (L)	T (K)
A	$P_1 = 0{,}5$	$V_1 = 0{,}5$	$T_1 = 3{,}05$
B	$P_2 = 1{,}59$	$V_2 = 0{,}25$	$T_2 = 4{,}84$
C	$P_3 = 1$	$V_2 = 0{,}25$	$T_3 = 3{,}05$

a) Trabajo que acompaña al proceso AB

Haciendo uso las ecuaciones (a) y (b) se concluye que

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} P\,\mathrm{d}V = -P_1V_1^{\gamma}\int_{V_1}^{V_2} V^{-\gamma}\,\mathrm{d}V = -P_1V_1^{\gamma}\,\frac{1}{1-\gamma}\left(V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}\right) \qquad \text{(c)}$$

$$W = \frac{P_1V_1}{\gamma - 1}\left[\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} - 1\right] \qquad \text{(d)}$$

b) Variación de energía interna y entropía en cada una de las etapas

Variaciones de entropía

La etapa AB corresponde a un proceso adiabático reversible —con lo cual no hay variación de entropía— y, por otra parte, para el ciclo completo, se verifica $\Delta S_{AB} + \Delta S_{BC} + \Delta S_{CA} = 0$, con lo cual $\Delta S_{CA} = -\Delta S_{BC}$.

De la primera de las igualdades (3.17) se sigue que

$$\Delta S_{BC} = \int_{T_2}^{T_1} \frac{C_V}{T}\mathrm{d}T = C_V\int_{T_2}^{T_1}\frac{\mathrm{d}T}{T} = C_V \ln\left(\frac{T_1}{T_2}\right) = -5{,}76\ \mathrm{J} \qquad \text{(e)}$$

y así se llega al resultado

$$\Delta S_{AB} = 0 \qquad \Delta S_{BC} = -5{,}76\ \mathrm{J\,K^{-1}} \qquad \Delta S_{CA} = 5{,}76\ \mathrm{J\,K^{-1}}$$

Variaciones de energía interna

Por tratarse de un gas ideal, la energía interna solo depende de T —con lo cual no varía U en el proceso isotermo AC—. Asimismo, para el ciclo $\Delta U_{AB} + \Delta U_{BC} + \Delta U_{CA} = 0$, de lo que se deduce que $\Delta U_{CA} = -\Delta U_{BC}$.

La variación de U en la etapa AB se obtiene al integrar la primera de las ecuaciones (2.37), con lo cual

$$\Delta U_{AB} = C_V(T_2 - T_1) = 22{,}28\ \mathrm{J} \qquad \text{(f)}$$

y se llega al resultado

$$\Delta U_{AB} = 22{,}28\ \mathrm{J\,K^{-1}} \qquad \Delta U_{BC} = -22{,}28\ \mathrm{J\,K^{-1}} \qquad \Delta U_{CA} = 0$$

Ejercicio A4.5

Al hacer uso de (4.1b) se llega a la expresión

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{P}{T}\right)\right]_V = CbT^{a-2}V^{b-1} \qquad \text{(a)}$$

que, una vez integrada, conduce al resultado

$$P = C\frac{b}{a-1}T^aV^{b-1} + T\psi(V) \qquad \text{(b)}$$

donde $\psi(V)$ es una función genérica del volumen que actúa como constante al integrar sobre la temperatura.

Al ser positiva la energía interna, es necesario que $C > 0$. Asimismo, para que la expresión (b) tenga sentido físico, es necesario que prediga un valor positivo de la presión y que para $P = 0$ el volumen sea $V = \infty$; en consecuencia, han de verificarse las condiciones

$$0 < b < 1 \qquad a > 1 \qquad \lim_{V\to\infty}\psi(V) = 0 \qquad \text{(c)}$$

Ejercicio A4.6

Al expresar de forma conjunta el primero y el segundo principio, puede escribirse

$$\mathrm{d}S = T^{-1}\mathrm{d}U + PT^{-1}\mathrm{d}V \qquad \text{(a)}$$

que al tener en cuenta la energía interna propuesta en el ejercicio anterior y la presión deducida en ese mismo ejercicio, conduce a la expresión diferencial

$$\mathrm{d}S = CaT^{a-2}V^b\mathrm{d}T + \left[C\frac{ab}{a-1}T^{a-1}V^{b-1} + \psi(V)\right]\mathrm{d}V \qquad \text{(b)}$$

De acuerdo con lo expuesto en el Ejercicio A1.4, la integración de (b) da lugar a las relaciones funcionales

$$S = C\frac{a}{a-1}T^{a-1}V^b + \varphi(V) \qquad \text{(c1)}$$

$$S = C\frac{a}{a-1}T^{a-1}V^{b} + \int \psi(V)\mathrm{d}V + \phi(T) \qquad \text{(c2)}$$

y al igualar los segundos miembros de (c1) y (c2) se concluye que

$$\phi(T) = \varphi(V) - \int \psi(V)\mathrm{d}V = A \qquad \text{(d)}$$

donde A es una constante.

Por consiguiente, la entropía viene dada por

$$S = C\frac{a}{a-1}T^{a-1}V^{b} + \int \psi(V)\mathrm{d}V + A \qquad \text{(e)}$$

Para que se satisfaga el postulado de Planck [ecuación (3.38)], es necesario que $a > 1$ y que se verifique la condición

$$\int \psi(V)\mathrm{d}V = -A = \text{const} \qquad \text{(f)}$$

de la cual se sigue que $\psi(V) = 0$ para todo valor de V.

Por consiguiente, para el sistema considerado se verifica

$$P = C\frac{b}{a-1}T^{a}V^{b-1} \qquad S = C\frac{a}{a-1}T^{a-1}V^{b} \qquad \text{(g)}$$

Ejercicio A4.7

Las derivadas de la energía interna a que se hace mención en el enunciado pueden obtenerse haciendo uso de la ecuación (4A.8), que en este caso adopta la forma

$$\begin{pmatrix} \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V \\ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V & \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_V \\ \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T & \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_T \end{pmatrix}^{-1} \cdot \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \\ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \end{pmatrix} \qquad \text{(a)}$$

que teniendo en cuenta (2.37), (2.39), (2.40) y (4.1a), se convierte en

$$\begin{pmatrix} (\partial U/\partial P)_V \\ \\ (\partial U/\partial V)_P \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} P\beta & 0 \\ \\ (V\kappa)^{-1} & 1 \end{pmatrix}^{-1} \cdot \begin{pmatrix} C_V \\ \\ (\partial U/\partial V)_T \end{pmatrix} \tag{b}$$

Al escribir (4.1a) en la forma

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\alpha\kappa^{-1} - P \tag{c}$$

y tener en cuenta que la matriz que debe invertirse es la misma que aparece en (4A.11), se llega al resultado

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V = \frac{\kappa C_V}{\alpha} \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P = \frac{C_P}{V\alpha} - P \tag{d}$$

donde en la deducción de la segunda de las ecuaciones se ha hecho uso de (4.24b).

CAPÍTULO 5

Ejercicio A5.1

La respuesta correcta es la a.

El incremento de la función G se calcula a partir de (5.10). Cuando T permanece constante y el sistema es incompresible, se verifica

$$\Delta G = \int_{P_1}^{P_2} V \mathrm{d}P = V \Delta P$$

De acuerdo con la densidad del enunciado, 1kg de etanol ocupa $1{,}227 \times 10^3$ m^3 y al tener en cuenta que $\Delta P = 4{,}965 \times 10^6$ Pa, se concluye que $\Delta G = 6{,}29$ kJ.

Ejercicio A5.2

La respuesta correcta es la d.

Cuando se recurre a la expresión de ΔG del ejercicio anterior y se hace uso del valor de V_0 calculado en el Ejercicio 2.3, se llega al resultado $\Delta G = 16{,}477$ J.

Ejercicio A5.3

Las respuestas correctas son la a y la d.

De acuerdo con su definición, la variación que experimenta F durante un proceso isotermo viene dada por

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S = \Delta U - Q = W \qquad \text{(a)}$$

Para el gas ideal la energía interna sólo depende la temperatura, de tal modo que $\Delta U = 0$ y , en consecuencia, $\Delta F = -Q$.

Ejercicio A5.4

A partir de la ecuación del enunciado se deduce la diferencial dU, cuya comparación con (5.1) permite escribir las igualdades

$$T = aCV^{-2/3} \exp(aS), \qquad P = \frac{2}{3} CV^{-5/3} \exp(aS) \qquad \text{(a)}$$

Ahora se efectúan las operaciones siguientes:

i) Se dividen miembro a miembro las dos igualdades (a), lo cual conduce al resultado

$$PV = \frac{2}{3a}T \tag{b}$$

ii) Se derivan con respecto a T los dos miembros de la primera de las igualdades (a) con el resultado

$$1 = a^2 C V^{-2/3} \exp(aS)\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = aT\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \tag{c}$$

que al tener en cuenta la primera de las ecuaciones (3.17) permite concluir que $C_v = a^{-1}$.

Al comparar estos resultados con las ecuaciones (4.4) y (4.5), se concluye que el sistema considerado es el gas ideal.

Ejercicio A5.5

Al dividir miembro a miembro las dos ecuaciones propuestas en el enunciado, se llega a la relación $P/U = V^{-1}$ y al despejar T de la segunda de ellas se obtiene $T = (C^{-1}UV^{-1/2})^{2/3}$, resultados que sustituidos en (5.1) permiten escribir

$$\mathrm{d}U = C^{-2/3}U^{2/3}V^{-1/3}\mathrm{d}S - UV^{-1}\mathrm{d}V \tag{a}$$

que puede reordenarse del modo siguiente

$$\mathrm{d}S = C^{2/3}U^{-2/3}V^{1/3}\mathrm{d}U + C^{2/3}U^{1/3}V^{-2/3}\mathrm{d}V \tag{b}$$

y cuya integración conduce a

$$S = 3C^{2/3}U^{1/3}V^{1/3} + D \tag{c}$$

donde D es una constante de integración.

La ecuación calórica propuesta en el enunciado permite concluir que para $T = 0$ se verifica $U = 0$, con lo cual en el cero absoluto $S = D$. Por consiguiente, para que el sistema satisfaga el postulado de Planck, ha de ser nula la constante D, de tal modo que se concluye que

$$U = \frac{1}{27C^2}\frac{S^3}{V} \tag{d}$$

CAPÍTULO 6

Ejercicio A6.1

La única proposición correcta es la a.

De acuerdo con la definición de α es posible escribir

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{v-b}{T} \tag{a}$$

y al integrar esta expresión se obtiene

$$v - b = T\Pi(P) \tag{b}$$

Ejercicio A6.2

La única propuesta correcta es la b.

De acuerdo con (2.40) y la expresión propuesta en el enunciado, es posible escribir la ecuación

$$-\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T = \frac{v-b}{Pv} \tag{a}$$

que puede reordenarse del modo siguiente

$$-\frac{1}{v-b}\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{P} \tag{b}$$

y cuya integración conduce al resultado

$$P(v-b) = \phi(T) \tag{c}$$

Ejercicio A6.3

De acuerdo con los resultados de los ejercicios anteriores, para el gas considerado han de satisfacerse simultáneamente las ecuaciones (b) del Ejercicio A6.1 y (c) del Ejercicio A6.2; es decir

$$v - b = T\Pi(P) \qquad P(v - b) = \phi(T) \tag{a}$$

y al dividir miembro a miembro estas dos ecuaciones, se obtiene

$$P = \frac{\phi(T)}{T\Pi(P)}$$

que puede reescribirse del modo siguiente

$$P\Pi(P) = \frac{\phi(T)}{T} = C \tag{b}$$

donde C es necesariamente una constante

Por consiguiente

$$\Pi(P) = \frac{C}{P} \qquad \phi(T) = CT \tag{c}$$

y al sustituir estos resultados en las ecuaciones (a), se concluye que el gas sigue la ecuación de estado

$$P(v - b) = CT \tag{d}$$

Ejercicio A6.4

La integración de (6.31) conduce al resultado

$$u = c_v T - \frac{a}{v} + \text{const} \tag{a}$$

Por otra parte, de acuerdo con (6.33) las curvas adiabáticas de un gas de VdW son las soluciones de la ecuación diferencial

$$c_v \mathrm{d}T + \frac{RT}{v - b}\mathrm{d}v = 0 \tag{b}$$

cuya integración conduce al resultado

$$T(v - b)^{R/c_v} = \text{const} \tag{c}$$

Ejercicio A6.5

La temperatura obtenida mediante la expansión adiabática reversible se calcula a partir de la ecuación (c) del Ejercicio A6.4

$$T_2 = T_1\left(\frac{v_1 - b}{v_2 - b}\right)^{R/c_v} = 40{,}6\text{K} \tag{a}$$

Asimismo, al aplicar la ecuación de VdW se concluye que la presión del estado final es 0,0166 atm.

En el caso de que el proceso adiabático sea una expansión frente a la presión constante P_{ext}, el balance $\Delta u = W$, inherente al primer principio, adopta la forma

$$c_v(T_2 - T_1) - a\left(\frac{1}{v_2} - \frac{1}{v_1}\right) = -P_{ext}(v_2 - v_1) \tag{b}$$

que permite calcular la temperatura final de la expansión

$$T_2 = T_1 + \frac{a}{c_v}\left(\frac{1}{v_2} - \frac{1}{v_1}\right) - P_{ext}\frac{v_2 - v_1}{c_v} \tag{c}$$

que, para P_{ext} = 0,0166 atm, conduce al resultado T_2 = 272,6 K.

Ejercicio A6.6

La energía interna se calcula a partir de (4.1a), que para la ecuación de estado propuesta pone de manifiesto que u sólo depende de T. Así, al tener en cuenta que c_v es constante, se concluye que

$$u = c_v T + u_0 \tag{a}$$

donde u_0 es una constante.

La entalpía $h = u + Pv$ viene dada por

$$h = (c_v + R)T + bP + u_0 \tag{b}$$

que, teniendo en cuenta la segunda de las ecuaciones (2.37), pone de manifiesto que se verifica la relación $c_P = c_v + R$.

Para calcular la entropía se recurre a (5.1), que en este caso adopta la forma

$$\mathrm{d}s = \frac{c_v}{T}\mathrm{d}T + \frac{R}{v-b}\mathrm{d}v \tag{c}$$

y cuya integración conduce al resultado

$$s = c_P \ln T - R\ln P + C \tag{d}$$

donde C es una constante.

Ejercicio A6.7

Al expresar de forma conjunta la ecuación de estado y (6B.3), se llega al resultado

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = -\frac{b}{c_P} \tag{a}$$

a) Al sustituir en la ecuación anterior los datos del enunciado se obtiene el valor $\mu_{JT} = -2{,}06 \times 10^{-6}$ K Pa^{-1}. El valor negativo del coeficiente de Joule-Thomson pone de manifiesto que la expansión isentálpica da lugar a calentamiento del gas. Para estimar la temperatura final puede efectuarse el cálculo siguiente

$$-2{,}06\times10^{-6} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H \simeq \frac{T_2 - T_1}{P_2 - P_1} = -\frac{298 - T_2}{4\times1{,}0133\times10^5} \tag{b}$$

de donde se sigue que $T_2 = 298{,}83$ K.

Para comprobar que los estados inicial y final poseen la misma entalpía, se recurre a la ecuación (b) del Ejercicio A6.6, ya que ha de verificarse

$$(c_v + R)T_1 + bP_1 = (c_v + R)T_2 + bP_2 \tag{c}$$

de lo que se deduce

$$T_2 = T_1 + \frac{b}{c_P}(P_1 - P_2) = 298{,}83\mathrm{K} \tag{d}$$

b) De acuerdo con la expresión de la entropía deducida en el ejercicio anterior, para un proceso reversible adiabático se satisface la ecuación

$$c_P \ln T_1 - R \ln P_1 = c_P \ln T_2 - R \ln P_2 \qquad \text{(e)}$$

de la cual se obtiene $T_2 = 156{,}54$ K.

Ejercicio A6.8

Se particulariza (6.67) para el caso de la entropía y se hace uso de (3.20); de este modo se obtiene

$$s - s^0 = R\int_{\infty}^{v}\left[\frac{1}{v-b} - \frac{1}{v}\right]\mathrm{d}v + R\int_{RT}^{v}\frac{1}{v}\mathrm{d}v \qquad \text{(a)}$$

cuya integración conduce al resultado

$$s - s^0 = R\ln\frac{v-b}{RT} \qquad \text{(b)}$$

Al sustituir los valores del enunciado, se obtiene $s - s^0 = -19{,}34$ J K^{-1} mol^{-1}. Nótese que el volumen y temperatura considerados corresponden a una presión de 10 atm, lo que conlleva una separación apreciable del comportamiento ideal.

CAPÍTULO 7

Ejercicio A7.1

La respuesta correcta es la a.

Al expresar de forma conjunta (7.14) y (5.6) se obtiene una expresión homóloga a (7.20), donde $Y \equiv G$

Ejercicio A7.2

La respuesta correcta es la b, tal y como se demuestra en el Apartado 7.3.1.

Ejercicio A7.3

La respuesta correcta es la d.

La *relación de Gibbs-Duhem* [ver (7.16)] de cualquier sistema binario cuando T y P permanecen constantes, permite escribir

$$\mu_2 = -\int \frac{x_1}{x_2} \mathrm{d}\mu_1 \qquad \text{(a)}$$

Ejercicio A7.4

La única respuesta correcta es la c.

Al diferenciar en los dos miembros de (7.42a) y tener en cuenta (7.22) se llega a la expresión

$$\mathrm{d}\,\Delta_m Y = \sum_{i=1}^{C} \left(\overline{Y}_i - y_i^*\right) \mathrm{d}n_i$$

y teniendo en cuenta la definición de propiedad molar parcial, se concluye que

$$\Delta\overline{Y}_i = \left(\frac{\partial \Delta_m Y}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_k} = \overline{Y}_i - y_i^*$$

Ejercicio A7.5

La única respuesta correcta es la c.

De acuerdo con las ecuaciones (7.43), (7.45), es posible escribir

$$\Delta_{\mathrm{m}} g = \sum_{i=1}^{C} x_i (\mu_i - \mu_i^*)$$

$$\Delta_{\mathrm{m}} v = \left(\frac{\partial \Delta_{\mathrm{m}} g}{\partial P} \right)_{T, x_i}$$

Por otra parte, la hipótesis del enunciado $\Delta_{\mathrm{m}} v = 0$, implica que

$$\Delta_{\mathrm{m}} g = \Psi(T, x_1, \ldots, x_C)$$

lo cual exige que

$$\mu_i - \mu_i^* = \Phi(T, x_1, \ldots, x_C)$$

Ejercicio A7.6

a) Al particularizar para la entalpía la ecuación (7.42b), la hipótesis del enunciado $\bar{H}_i \equiv h_i^*$ implica que $\Delta_m h = 0$.

Por consiguiente, al tener en cuenta el resultado anterior y las ecuaciones (7.42b) y (7.46), se obtiene la expresión

$$\Delta_m h = \bar{H}_i - h_i^* = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i}{T} \right) \right]_P + T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i^*}{T} \right) \right]_P = 0 \qquad \text{(a)}$$

que puede escribirse en la forma equivalente

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i - \mu_i^*}{T} \right) \right]_P = 0 \qquad \text{(b)}$$

De la última expresión se deduce

$$\mu_i - \mu_i^* = T \Pi(P, x_1, \ldots, x_C) \qquad \text{(c)}$$

donde $\Pi(P, x_1,...,x_C)$ es una función arbitraria de la presión y de la composición, pero no de la temperatura.

b) Al comparar la ecuación (c) con la expresión homóloga deducida en el Ejercicio A7.5, se obtiene la igualdad

$$\Pi(P, x_1, \ldots, x_C) = \frac{1}{T}\Phi(T, x_1, x_2, \ldots) \qquad \text{(d)}$$

Si se considera constante la composición, se pone de manifiesto que el primer miembro de la igualdad (d) es función de P y el segundo de T, lo cual implica que ambos han de ser iguales a una función genérica de la composición, es decir

$$\Pi(P, x_1, \ldots, x_C) = \frac{1}{T}\Phi(T, x_1, \ldots, x_C) = \Psi(x_1, \ldots, x_C) \qquad \text{(e)}$$

Por consiguiente, se concluye que para que se satisfagan simultáneamente las condiciones $\Delta_m h = 0$ y $\Delta_m v = 0$, la expresión general del potencial químico debe ser

$$\mu_i = \mu_i^* + T\Psi(x_1, \ldots, x_C) \qquad \text{(f)}$$

que coincide con el resultado propuesto en la pág. 212 de [Criado-Sancho y Casas-Vázquez (2004)]. Asimismo, conviene resaltar que la expresión (f) es mucho más general que la propuesta en la ecuación (7.40) para definir una mezcla ideal; por consiguiente, esta última definición no es equivalente a definir como ideal aquella mezcla para la cual $\Delta_m h = 0$ y $\Delta_m v = 0$.

Ejercicio A7.7

Si se expresan de forma conjunta (7.40) y la ecuación (a) del Ejercicio A7.3, es posible escribir

$$\mu_2 = -\int \frac{x_1}{x_2} \mathrm{d}\mu_1 = -RT \int \frac{1}{x_2} \mathrm{d}x_1 = RT \int \frac{1}{x_2} \mathrm{d}x_2 = RT \ln x_2 + C \qquad \text{(b)}$$

y al hacer $x_2 = 1$, se concluye que $C = \mu_2^*$.

Ejercicio A7.8

El volumen molar parcial puede calcularse a partir de (7.18) y de la definición de densidad

$$\bar{V}_1 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2} , \qquad \rho = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2}{V} \tag{a}$$

Así, al derivar con respecto a n_1 los dos miembros de la segunda de las igualdades anteriores, se obtiene

$$\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}x_2} \left(\frac{\partial x_2}{\partial n_1} \right)_{n_2} = \frac{M_1}{V} - \frac{\rho}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2} \tag{b}$$

que teniendo en cuenta que

$$\left(\frac{\partial x_2}{\partial n_1} \right)_{n_2} = - \frac{x_2}{n_1 + n_2} \tag{c}$$

permite llegar al resultado

$$\bar{V}_1 = \frac{1}{\rho^2} \left[M_1 \rho + x_2 (M_1 x_1 + M_2 x_2) \frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}x_2} \right] \tag{d}$$

CAPÍTULO 8

Ejercicio A8.1

Son correctas las proposiciones a y c. Con respecto a la proposición c, conviene consultar la Figura 6.2.

Ejercicio A8.2

Sólo es correcta la proposición c.

a) No es correcta, ya que de acuerdo con los diagramas de fases de la Figura 8.5, sí se produce fusión del hielo, pero no del dióxido de carbono que experimenta sublimación.

b) A la vista del diagrama de fases del agua, se concluye que ello no es posible

d) El calor que recibe el sistema da lugar a que disminuya la masa de una de las fases y mientras no desaparezca una de las fases, se verifica la condición de equilibrio $T^{(\alpha)} = T^{(\beta)}$

Ejercicio A8.3

La única respuesta correcta es la d.

Para la situación física descrita, la regla de las fases predice que el número de grados de libertad viene dado por

$$L = C + 2 - F = 1 + 2 - 3 = 0$$

y el estado del sistema se corresponde con un punto (denominado *punto triple*) cuyas coordenadas están perfectamente definidas en uno de los diagrama de la Figura 8.5.

Ejercicio A8.4

a) Puesto que la ecuación predice la presión de vapor en tor, será preciso calcular para qué temperatura se verifica $P = 760$. Dada la forma

de la ecuación del enunciado, no es fácil despejar T y debe recurrirse a algún método numérico o gráfico.

Tal vez, el método más sencillo sea representar gráficamente la función

$$F(T) = -3{,}5114 \times 10^3\, T^{-1} - 2{,}1698 \ln T + 31{,}3036 - \ln 760$$

y determinar para qué valor de T se anula $F(T)$. El resultado al que se llega es $T = 282{,}64$ K.

b) La ecuación (8.17) puede reordenarse del modo siguiente

$$\Delta h = RT^2 \frac{\mathrm{d} \ln P}{\mathrm{d}T}$$

y haciendo uso de la expresión propuesta en el enunciado, se llega al resultado

$$\frac{\Delta h}{R} = 3{,}5114 \times 10^3 - 2{,}1698T$$

Ejercicio A8.5

a) La pendiente de la curva de equilibrio viene dada por la ecuación de Clapeyron. Teniendo en cuenta que la masa atómica del sodio es 22,9898 g mol^{-1}, de (8.13) se obtiene

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T} = 1{,}370 \times 10^7 \text{ Pa K}^{-1} = 135{,}21 \text{ atm K}^{-1}$$

que pone de manifiesto que para variar en 1 K la temperatura de fusión hacen falta más de 100 atm.

b) Si se introduce la hipótesis de considerar constante el cociente $\Delta h/\Delta v = a$ (donde $a = 5{,}078 \times 10^9$ Pa $= 5{,}013 \times 10^4$ atm), la ecuación de Clapeyron puede integrarse conduciendo a la expresión

$$T = C \exp(P/a)$$

La constante de integración puede eliminarse al tener en cuenta que para la presión de 1 atm la temperatura de fusión es 370,75 K. De este modo se llega al resultado

$$T = 370{,}75 \exp\left[1{,}995 \times 10^{-5}(P-1)\right]$$

donde la presión ha de expresarse en atm.

Ejercicio A8.6

Además del dato proporcionado en el enunciado, es bien conocido que a 100 °C la presión de vapor del agua es de 760 tor. Por consiguiente, al sustituir en (8.19) los valores de las presiones de vapor a 25 °C y 100 °C, se concluye que

$$\ln P = 13{,}74 - 5{,}128 \times 10^3 T^{-1}$$

que puede escribirse en la forma equivalente

$$P = 9{,}28 \times 10^5 \exp\left(-5{,}128 \times 10^3 T^{-1}\right)$$

donde la presión viene dada en atm.

Ejercicio A8.7

a) De acuerdo con los criterios de equilibrio enunciados en el Apartado 5.3, se verifican las igualdades,

$$\mathrm{d}g^{(\alpha)} = \mathrm{d}g^{(\beta)} \qquad T^{(\alpha)} = T^{(\beta)} = T \qquad P^{(\alpha)} = P^{(\beta)} = P$$

que, de acuerdo con lo propuesto en el enunciado, permiten escribir la igualdad

$$-s^{(\alpha)}\mathrm{d}T + v^{(\alpha)}\mathrm{d}P = -s^{(\beta)}\mathrm{d}T + v^{(\beta)}\mathrm{d}P$$

de la cual se deduce

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T} = -\frac{s^{(\beta)} - s^{(\alpha)}}{v^{(\beta)} - v^{(\alpha)}} = \frac{\Delta s}{\Delta v} = \frac{\Delta h}{T\Delta v}$$

b) Al tener en cuenta los datos del enunciado, los volúmenes específicos de cada una de las fases vienen dados por

$$v^{(l)} = \frac{10^{-6}}{0,9998}\ \mathrm{m^3\,g^{-1}} = 1,0002\times10^{-6}\ \mathrm{m^3\,g^{-1}}$$

$$v^{(g)} = \frac{10^{-6}}{0,9168}\ \mathrm{m^3\,g^{-1}} = 1,0908\times10^{-6}\ \mathrm{m^3\,g^{-1}}$$

de donde se obtiene el volumen de cambio de fase

$$\Delta v = -9,055\times10^{-8}\ \mathrm{m^3\,g^{-1}}$$

Al sustituir los valores anteriores en la ecuación de Clapeyron, se obtienen las relaciones

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T} = -\frac{333,9\ (\mathrm{Jg^{-1}})}{9,055\text{x}10^{-8}\ (\mathrm{m^3\ g^{-1}})}\frac{1}{T} = -3,687\text{x}10^{9}(\mathrm{Pa})\frac{1}{T}$$

$$\Delta P(\mathrm{Pa}) = -\frac{3,687\text{x}10^{9}}{273,2}\Delta T = -1,350\text{x}10^{7}\,\Delta T$$

y al experimentar la temperatura el incremento $\Delta T = -0,1$ K, la presión sufre la variación

$$\Delta P = -1,350 \times 10^{6}\ \mathrm{Pa} = 13,32\ \mathrm{atm}$$

CAPÍTULO 9

Ejercicio A9.1

Para la mezcla considerada $x_1 = 0{,}984$ y $x_2 = 0{,}0155$. Por consiguiente, basta aplicar las ecuaciones (9.7) y (9.8) para concluir que

$$\Delta_m s = 0{,}666 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \qquad \Delta_m g = -198{,}6 \text{ J mol}^{-1}$$

Ejercicio A9.2

a) La presión de los gases en equilibrio con la disolución viene dada por (9.12) y el valor que se obtiene es 154,4 tor.

b) La composición del vapor, calculada mediante (9.16), es $x_1^{(g)} = 0{,}67$. Este resultado pone de manifiesto que el vapor es más rico que el líquido en el componente más volátil.

Ejercicio A9.3

La ecuación (9.12) predice que la presión de la fase gaseosa es 73,9 tor. Por consiguiente el líquido aparece cuando se alcance tal presión.

Al hacer $P = 73{,}9$ tor en la ecuación (9.13) y tener en cuenta que $x_1^{(l)} = 0{,}667$, se concluye que la composición de la primera gota de gas corresponde a $x_1^{(g)} = 0{,}870$.

Ejercicio A9.4

Si se indica por s el número de gramos de SnI_4 (componente 2) contenidos en 100 g de disolución, resulta inmediato que

$$n_2 = s/M_2 \qquad n_1 = (100 - s)/M_1$$

con lo cual, las fracciones molares del soluto a las temperaturas consideradas son

T (K)	$x_2^{(l)}$
283,2	0,105
313,2	0,202

Al sustituir los valores anteriores en (9.28a) se llega a la expresión

$$\ln\frac{0{,}105}{0{,}202} = -\frac{\Delta h^*_{2(\text{fusión})}}{R}\left(\frac{1}{283{,}2} - \frac{1}{313{,}2}\right)$$

de la cual se sigue que $\Delta h^*_{2(\text{fusión})} = 16{,}08$ kJ mol^{-1}.

La temperatura de fusión del componente 2 puro se calcula a partir de

$$\ln\frac{0{,}105}{1} = -\frac{16{,}08\times10^3}{R}\left(\frac{1}{283{,}2} - \frac{1}{T}\right)$$

que conduce al resultado $T = 422{,}7$ K.

Ejercicio A9.5

De acuerdo con la ley de Raoult [ecuación (9.4)] la fracción molar del agua en la disolución es 0,9966.

Por otra parte, las definiciones de fracción molar y densidad, escritas en términos del número de moles de los componentes de la disolución, conducen a las igualdades

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \qquad \rho = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2}{V} \tag{a}$$

donde M_1 y M_2 son las respectivas masas moleculares.

A partir de las ecuaciones (a) se llega a la expresión

$$\frac{n_2}{V} = \rho\left(\frac{x_1}{1-x_1}M_1 + M_2\right)^{-1} \tag{b}$$

que sustituida en (9.55) conduce al resultado $\Delta P = 4{,}74$ atm.

CAPÍTULO 10

Ejercicio A10.1

a) No es correcta. Para una disolución ideal, los coeficientes de actividad de todos los componentes son la unidad y en consecuencia (10.28a) predice que $a_i^{(l)} = \Gamma_i x_i^{(i)}$. Por consiguiente, solo cuando la presión sea P^0, la actividad coincide con la fracción molar.

b) Es correcta, tal y como se deduce de la definición de función de exceso [ver ecuación (10.49)].

c) No es correcta, ya que la condición de equilibrio es $\mu_i^{(l)} = \mu_i^{(g)}$

d) No es correcta. Una disolución posee carácter ideal cuando se satisface la ecuación (9.6), independientemente del comportamiento de la fase gaseosa en equilibrio.

Ejercicio A10.2

a) No es correcta. La relación de Gibbs-Duhem permite relacionar los coeficientes de actividad de los dos componentes, tal y como se explica en el Apartado 10.3.

Aparte de la definición de $\tilde{\mu}_i$ dada por (10.15), basta observar la Figura 10.4 para concluir que (c) es correcta y (b) incorrecta.

d) No es correcta. De la condición de equilibrio $\mu_i^{(l)} = \mu_i^{(g)}$ y de las ecuaciones (10.6a) y (10.6b) se deduce la ecuación propuesta en el enunciado; por consiguiente, la única hipótesis que se ha introducido es suponer comportamiento ideal de los gases, lo cual no afecta a que la disolución posea o no carácter ideal.

Ejercicio A10.3

La respuesta correcta es la c.

Para justificar la respuesta, basta observar la Figura 10.4. En ella se pone de manifiesto que la extrapolación a dilución infinita considerada en

la proposición (a) conduce al valor $-\infty$ para el potencial químico del componente i.

Ejercicio A10.4

Si se efectúa la aproximación $\Gamma_i \cong 1$, las ecuaciones (10.28a) y (10.7) permiten escribir $a_i = P_i / P_i^*$ y obtener los resultados $a_1 = 0{,}648$ y $a_2 = 0{,}877$.

Ejercicio A10.5

Si se considera que la masa de nitrógeno (componente 2) disuelto es mucho menor que la de agua (componente 1), es posible efectuar la aproximación $x_2 \cong n_2 / n_1$ y la ley de Henry adopta la forma

$$n_2 = n_1 \frac{P_2}{k_2} \tag{a}$$

Por otra parte, la presión total viene dada por $P = P_1^* + P_{aire}$ y teniendo en cuenta que la composición del aire es de 80% de nitrógeno y 20% de oxígeno, se concluye que

$$P_2 = 0{,}8(P - P_1^*) \tag{b}$$

a) La expresión conjunta de las ecuaciones (a) y (b) conducen al resultado

$$n_2 = 2{,}48 \times 10^{-2} \text{ moles} = 0{,}69 \text{ g}$$

b) Por aplicación de la ecuación del gas ideal, se concluye que la masa de nitrógeno calculada en el apartado anterior ocupa 0,61 L.

Ejercicio A10.6

La ecuación (5.20b) puede reordenarse del modo siguiente

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right)\right]_P = -\frac{H}{T^2} \tag{a}$$

de tal modo que, al tener en cuenta que el potencial químico de un componente de la disolución coincide con la función de Gibbs molar parcial —en tanto que para una sustancia pura viene dado la función de Gibss molar—, es posible escribir

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu_i^{(l)}}{T}\right)\right]_P = -\frac{\bar{H}_i^{(l)}}{T^2} \qquad \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{(\mu_i^*)^{(l)}}{T}\right)\right]_P = -\frac{(h_i^*)^{(l)}}{T^2} \tag{b}$$

Por otra parte, de las ecuaciones (10.4) y (10.12), se sigue que

$$\ln(\gamma_i x_i^{(l)}) = \frac{1}{R}\frac{\mu_i^{(l)} - (\mu_i^*)^{(l)}}{T} \qquad \ln(\tilde{\gamma}_i x_i^{(l)}) = \frac{1}{R}\frac{\mu_i^{(l)} - \tilde{\mu}_i}{T} \tag{c}$$

por lo que al derivar con respecto a T los dos miembros de las igualdades anteriores y tener en cuenta (b), se obtiene

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_P = -\frac{\bar{H}_i^{(l)} - (h_i^*)^{(l)}}{RT^2} \tag{d}$$

$$\left(\frac{\partial \ln \tilde{\gamma}_i}{\partial T}\right)_P = -\frac{\bar{H}_i^{(l)}}{RT^2} + \frac{1}{R}\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\tilde{\mu}_i}{T}\right)\right]_P = -\frac{\bar{H}_i^{(l)}}{RT^2} + \frac{1}{R}\lim_{x_i^{(l)}\to 0}\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu_i^{(l)}}{T}\right)\right]_P \tag{e}$$

donde la última igualdad de (e) procede de (10.15).

Haciendo uso de la primera de las ecuaciones (b), se concluye que

$$\left(\frac{\partial \ln \tilde{\gamma}_i}{\partial T}\right)_P = -\frac{\bar{H}_i^{(l)}}{RT^2} + \frac{1}{R}\lim_{x_i^{(l)}\to 0}\frac{\bar{H}_i^{(l)}}{T^2} = -\frac{\bar{H}_i^{(l)} - \bar{H}_i^{\infty}}{RT^2} \tag{f}$$

donde $\bar{H}_i^{\infty}$ es la entalpia molar parcial del componente a dilución infinita. Así se obtiene la ecuación homóloga a (d)

$$\left(\frac{\partial \ln \tilde{\gamma}_i}{\partial T}\right)_P = -\frac{\bar{H}_i^{(l)} - \bar{H}_i^{\infty}}{RT^2} \tag{g}$$

Ejercicio A10.7

Si la ecuación (10.7) se escribe en la forma

$$\gamma_i = \frac{x_i^{(g)} P}{P_i^* x_i^{(l)}} \tag{a}$$

se toman logaritmos en ambos miembros y se deriva respecto a *T*, se llega a la expresión

$$\left(\frac{\partial \ln x_i^{(g)}}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial \ln x_i^{(l)}}{\partial T}\right)_P + \frac{\mathrm{d} \ln P_i^*}{\mathrm{d}T} \tag{b}$$

Por otra parte, las ecuaciones (8.17) y la (d) del Ejercicio A10.6, permiten escribir

$$\frac{\mathrm{d} \ln P_i^*}{\mathrm{d}T} = \frac{(h_i^*)^{(g)} - (h_i^*)^{(l)}}{RT^2} \qquad \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_P = -\frac{\bar{H}_i^{(l)} - (h_i^*)^{(l)}}{RT^2} \tag{c}$$

y la expresión (b) adopta la forma

$$\left(\frac{\partial \ln x_i^{(g)}}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial \ln x_i^{(l)}}{\partial T}\right)_P = -\frac{\bar{H}_i^{(l)} - (h_i^*)^{(g)}}{RT^2} \tag{d}$$

Ahora bien, el primer miembro de (d) puede escribirse

$$\left(\frac{\partial \ln x_i^{(g)}}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial \ln x_i^{(l)}}{\partial T}\right)_P = \left[\frac{\partial}{\partial T} \ln\left(\frac{x_i^{(g)}}{x_i^{(l)}}\right)\right]_P = -\left(\frac{\partial \ln r_i}{\partial T}\right)_P \tag{e}$$

con lo que al expresarse de forma conjunta (d) y (e), se obtiene la ecuación propuesta en el enunciado.

CAPÍTULO 11

Ejercicio A11.1

El proceso químico considerado corresponde al equilibrio

$$\begin{array}{ccc} CO_2(g) + C(s) & \rightleftarrows & 2CO(g) \\ 1-\xi & & 2\xi \end{array}$$

con lo que el número total de moles de la fase gaseosa es $1 + \xi$.

Si se supone comportamiento ideal de los gases, la constante de equilibrio viene dada por

$$K = P_{CO}^2 / P_{CO_2} \qquad \text{(a)}$$

y las respectivas presiones parciales son

$$P_{CO_2} = \frac{1-\xi}{1+\xi} P = 0{,}4337 \text{ atm} \qquad P_{CO} = \frac{2\xi}{1+\xi} P = 0{,}5663 \text{ atm} \qquad \text{(b)}$$

valores que sustituidos en la ecuación (a) permiten concluir que $K = 0{,}739$.

Al hacer uso de la ecuación (11.37), se llega al resultado $\Delta\bar{G}^0 = 2{,}70$ kJ mol^{-1}

Ejercicio A11.2

Las respectivas reacciones de formación son

$$2C(s) + H_2(g) \rightarrow C_2H_2(g)$$

$$6C(s) + 3H_2(g) \rightarrow C_6H_6(g)$$

y con los datos de la tabla del enunciado se calculan las respectivas entropías de formación

$$\Delta_f \bar{S}^0\left[C_2H_2(g)\right] = 48 - 2 \times 1{,}372 - 31{,}208 = 14{,}05 \text{ cal K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f \bar{S}^0\left[C_6H_6(g)\right] = 64{,}34 - 6 \times 1{,}372 - 3 \times 31{,}208 = 37{,}52 \text{ cal K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

Combinando las entropías obtenidas con las entalpías de formación del enunciado, se obtiene

$$\Delta_f \bar{G}^0\left[\mathrm{C_2H_2}(g)\right] = 50{,}00 \text{ kcal mol}^{-1}, \quad \Delta_f \bar{G}^0\left[\mathrm{C_6H_6}(g)\right] = 31{,}00 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Por consiguiente, la función de Gibbs de reacción del proceso propuesto en el enunciado viene dada por

$$\Delta \bar{G}^0 = \Delta_f \bar{G}^0\left[\mathrm{C_6H_6}(g)\right] - 3\Delta_f \bar{G}^0\left[\mathrm{C_2H_2}(g)\right] = -119 \text{ kcal mol}^{-1}$$

y el valor de la constante de equilibrio, calculado mediante (11.37), es $K = 1{,}9 \times 10^{87}$.

Ejercicio A11.3

De acuerdo con el balance (11.10), pueden escribirse las relaciones siguientes:

$$-\frac{\Delta \bar{G}^0_{500} - \Delta \bar{H}^0_{298}}{500} = 2\times 46{,}026 + 2\times 54{,}231 - 49{,}812 - 4\times 45{,}435 = -31{,}038 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad \text{(a)}$$

$$\Delta \bar{H}^0_{298} = -2\times 57{,}798 + 4\times 22{,}063 = -27{,}344 \text{ kcal mol}^{-1} \quad \text{(b)}$$

$$\Delta \bar{H}^0_{500} - \Delta \bar{H}^0_{298} = 2\times 1{,}654 + 2\times 1{,}698 - 1{,}455 - 4\times 1{,}408 = -0{,}383 \text{ kcal mol}^{-1} \quad \text{(c)}$$

Combinando (a), (b) y (c) se obtiene

$$\Delta \bar{G}^0_{500} = -11{,}825 \text{ kcal mol}^{-1} \qquad \Delta \bar{H}^0_{500} = -27{,}727 \text{ kcal mol}^{-1}$$

y aplicando (11.37) se concluye que a 500 K la constante de equilibrio es $K = 1{,}48 \times 10^5$.

Para calcular la constante de equilibrio a 298 K, se recurre a la ecuación (11.41b). Con el fin de mejorar los resultados, se toma como entalpía de reacción el valor medio siguiente

$$\Delta \bar{H}^0 = \frac{\Delta \bar{H}^0_{298} + \Delta \bar{H}^0_{500}}{2} = -27{,}54 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Así, se obtiene el valor $K = 1{,}71 \times 10^{13}$ para la temperatura de 298 K.

Ejercicio A11.4

El balance de materia inherente a la reacción es

$$\begin{array}{ccccc} \mathrm{PCl_5}(g) & \rightleftarrows & \mathrm{PCl_3}(g) & + & \mathrm{Cl_2}(g) \\ n_0(1-\alpha) & & n_0\alpha & & n_0\alpha \end{array}$$

y el número total de moles de gas es $n_0(1 + \alpha)$.

a) Las respectivas presiones parciales son

$$P_{\mathrm{PCl_5}} = \frac{n_0(1-\alpha)}{n_0(1+\alpha)}P \qquad P_{\mathrm{PCl_3}} = P_{\mathrm{Cl_2}} = \frac{n_0\alpha}{n_0(1+\alpha)}P \tag{a}$$

y la constante de equilibrio puede escribirse en la forma

$$K = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}P \tag{b}$$

de donde se obtiene $\alpha = 0{,}80$.

b) La densidad del sistema es

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{1}{V}\left[n_0(1-\alpha)M_{\mathrm{PCl_5}} + n_0\alpha M_{\mathrm{PCl_3}} + n_0\alpha M_{\mathrm{Cl_2}}\right] = \frac{n_0}{V}M_{\mathrm{PCl_5}} \tag{c}$$

y, supuesto comportamiento ideal de la mezcla, se verifica

$$PV = n_0(1 + \alpha)RT \tag{d}$$

Al combinar las ecuaciones (c) y (d), se concluye que

$$\rho = M_{\mathrm{PCl_5}}\frac{P}{(1+\alpha)RT} = 2{,}696 \text{ g L}^{-1} \tag{e}$$

Ejercicio A11.5

A partir del valor de $\Delta\bar{G}^0$ que se da en el enunciado, la ecuación (11.37) permite calcular la constante de equilibrio $K = 2{,}44 \times 10^{20}$.

Si se supone comportamiento ideal del oxígeno, el equilibrio se alcanza cuando

$$K = \frac{1}{P_{O_2}} = \frac{1}{0,21} = 4,76 \qquad \text{(a)}$$

donde se ha tenido en cuenta que la presión parcial de oxígeno en el aire es 0,21.

En la reacción considerada en el enunciado interviene doble número de moles que en la reacción de formación; por consiguiente:

$$\Delta\bar{H}^0 = 2 \times (-270,3 \times 10^3) = -540,6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Al sustituir en (11.41b) los valores de $\Delta\bar{H}^0$ y de K anteriores, se obtiene la ecuación

$$\ln \frac{4,76}{2,44 \times 10^{20}} = -\frac{\Delta\bar{H}^0}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{1000}\right) \qquad \text{(b)}$$

de donde se obtiene el valor T = 3311 K.

CAPÍTULO 12

Ejercicio A12.1

La respuesta correcta es la b.

Ello se deduce de tener en cuenta que —tal y como como ponen de manifiesto (12.33) y (12.34)— en el punto crítico $\kappa = \infty$ y $C_P = \infty$, por lo que al sustituir esos valores en (12.13), se concluye que $|\mathbf{U}| = 0$.

Respecto a la proposición a), ha de tenerse en cuenta que el carácter de mínimo de la energía mencionado en el Capítulo 5, hace referencia a lo que ocurre al apartarse un sistema del equilibrio —situación en la cual adquiere siempre una energía superior a la que tendría en equilibrio—. Por tanto, la superficie $U = U(S, V)$ es el lugar geométrico de los mínimos de energía, pero ello no implica que la superficie posea o no máximos. Por otra parte, si los estados de equilibrio sólo pudieran estar asociados con mínimos de $U = U(S, V)$, no sería posible representar los procesos termodinámicos como curvas continuas, ya que los mínimos de $U = U(S, V)$, en el supuesto de que existieran, estarían en unas cuantas posiciones, pero no en todos y cada de puntos del espacio de variables de estado.

Con relación a las proposiciones c) y d), hay que tener en cuenta que las respectivas desigualdades $\delta^{(2)}U > 0$ y $\delta^{(2)}G < 0$, por sí solas, no implican necesariamente la existencia de extremos y la información que proporcionan es acerca del carácter convexo o cóncavo de las superficies $U = U(S, V)$ y $G = G(T, P)$.

Ejercicio A12.2

La respuesta correcta es la c.

La ecuación del virial en serie de potencias de P supone (supuesta constante T) la existencia de una relación funcional $V = V(P)$.

Si se recuerda que para el punto crítico se verifican las ecuaciones (12.34) y (12.35), la Figura A12.1 pone de manifiesto que en el punto crítico C no existe la relación funcional $V = V(P)$.

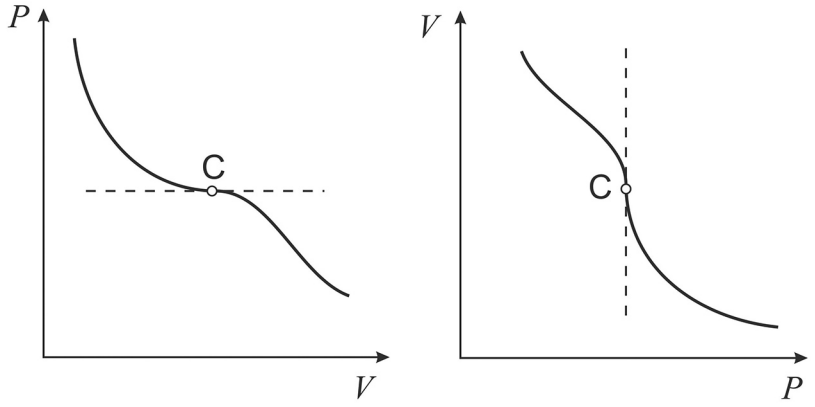

Figura A12.1. Representación de la isoterma crítica.

Ejercicio A12.3

a) Al tener en cuenta (12.10), (5.1) y (4.38a), es posible escribir

$$\mathbf{U} = \begin{pmatrix} \left(\dfrac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V & \dfrac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \\ \dfrac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} & \left(\dfrac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \left(\dfrac{\partial T}{\partial S}\right)_V & \left(\dfrac{\partial T}{\partial V}\right)_S \\ -\left(\dfrac{\partial P}{\partial S}\right)_V & -\left(\dfrac{\partial P}{\partial V}\right)_S \end{pmatrix} \qquad \text{(a)}$$

Por otra parte, para garantizar el carácter definido positivo de **U**, ha de verificarse $|\mathbf{U}| > 0$, de lo cual se sigue que

$$\begin{vmatrix} \left(\dfrac{\partial T}{\partial S}\right)_V & \left(\dfrac{\partial T}{\partial V}\right)_S \\ -\left(\dfrac{\partial P}{\partial S}\right)_V & -\left(\dfrac{\partial P}{\partial V}\right)_S \end{vmatrix} = - \begin{vmatrix} \left(\dfrac{\partial T}{\partial S}\right)_V & \left(\dfrac{\partial T}{\partial V}\right)_S \\ \left(\dfrac{\partial P}{\partial S}\right)_V & \left(\dfrac{\partial P}{\partial V}\right)_S \end{vmatrix} > 0 \qquad \text{(b)}$$

y queda demostrado que el determinante de **J** es necesariamente negativo.

b) Si se adoptan como variables independientes S y V, las diferenciales de la temperatura y la presión vienen dadas por las igualdades

$$\mathrm{d}T = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \mathrm{d}S + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \mathrm{d}V \tag{c}$$

$$\mathrm{d}P = \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \mathrm{d}S + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S \mathrm{d}V \tag{d}$$

que, en notación matricial, se expresan de acuerdo con la ecuación propuesta en el enunciado.

Ejercicio A12.4

Al adoptar T y P como como variables independientes, las variaciones δS y δV vienen dadas por

$$\delta S = \frac{C_P}{T}\delta T - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \delta P \tag{a}$$

$$\delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \delta T + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \delta P \tag{b}$$

donde se ha tenido en cuenta (3.22) para escribir (a).

De acuerdo con (a) y (b) la expresión propuesta en el enunciado puede escribirse

$$\delta P\delta V - \delta T\delta S = -\frac{C_P}{T}(\delta T)^2 + 2\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \delta T\delta P + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T (\delta P)^2 \tag{c}$$

Por otra parte, teniendo en cuenta (5.10) y (5.18), la variación segunda de la función de Gibbs adopta la forma

$$\begin{aligned}\delta^{(2)}G &= \frac{\partial^2 G}{\partial T^2}(\delta T)^2 + 2\frac{\partial^2 G}{\partial T\,\partial P}\delta T\delta P + \frac{\partial^2 G}{\partial P^2}(\delta P)^2 = \\ &= -\frac{C_P}{T}(\delta T)^2 + 2\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \delta T\delta P + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T (\delta P)^2\end{aligned} \tag{d}$$

que comparada, con el segundo miembro de (c) demuestra la igualdad propuesta en el enunciado.

Ejercicio A12.5

Al adoptar la temperatura y la presión como variables independientes, se verifica

$$\mathrm{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \mathrm{d}P \tag{a}$$

$$\mathrm{d}V = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \mathrm{d}P \tag{b}$$

que puede escribirse de acuerdo con la notación matricial

$$\begin{pmatrix} \mathrm{d}S \\ \mathrm{d}V \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P & \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \\ \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P & \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \mathrm{d}T \\ \mathrm{d}P \end{pmatrix} \tag{c}$$

Por otra parte, a partir de la expresión diferencial de la función de Gibbs

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}P \tag{d}$$

la ecuación (c) se convierte en

$$\begin{pmatrix} \mathrm{d}S \\ \mathrm{d}V \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P & -\frac{\partial^2 G}{\partial T\,\partial P} \\ \frac{\partial^2 G}{\partial T\,\partial P} & \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \mathrm{d}T \\ \mathrm{d}P \end{pmatrix} \tag{e}$$

Al introducir la matriz

$$\mathbf{K} = \begin{pmatrix} -\left(\dfrac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P & -\dfrac{\partial^2 G}{\partial T\,\partial P} \\ \dfrac{\partial^2 G}{\partial T\,\partial P} & \left(\dfrac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T \end{pmatrix} \tag{f}$$

la ecuación (e) se convierte en

$$\begin{pmatrix} \mathrm{d}S \\ \mathrm{d}V \end{pmatrix} = \mathbf{K} \cdot \begin{pmatrix} \mathrm{d}T \\ \mathrm{d}P \end{pmatrix} \tag{g}$$

que al combinarla con (12.70), permite escribir

$$\begin{pmatrix} \mathrm{d}S \\ \mathrm{d}V \end{pmatrix} = \mathbf{K} \cdot \begin{pmatrix} \mathrm{d}T \\ \mathrm{d}P \end{pmatrix} = \mathbf{K} \cdot \mathbf{J} \cdot \begin{pmatrix} \mathrm{d}S \\ \mathrm{d}V \end{pmatrix} \tag{h}$$

lo que pone de manifiesto que $\mathbf{J} \cdot \mathbf{K} = \mathbf{I}$, donde $\mathbf{I}$ es la matriz unidad y de esta conclusión se sigue que $|\mathbf{J}||\mathbf{K}| = |\mathbf{I}| = 1$. Ahora bien, en el Ejercicio A12.3 se demostró que $|\mathbf{J}| < 0$ y, por lo tanto, el determinante $|\mathbf{K}|$ debe ser negativo.

Por consiguiente, se concluye que

$$|\mathbf{K}| = \begin{vmatrix} -\left(\dfrac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P & -\dfrac{\partial^2 G}{\partial T\,\partial P} \\ \dfrac{\partial^2 G}{\partial T\,\partial P} & \left(\dfrac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T \end{vmatrix} = -\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T + \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T\,\partial P}\right)^2 < 0 \tag{i}$$

y queda demostrado lo propuesto en el enunciado.

Ejercicio A12.6

El potencial químico de una disolución ideal viene dado por (7.40)

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i \tag{a}$$

Por consiguiente, para poder aplicar la desigualdad (12.69), hay que tener en cuenta que

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial n_i} = \frac{\partial \mu_i}{\partial x_i}\frac{\partial x_i}{\partial n_i} \tag{b}$$

Ahora bien, al recordar la definición de fracción molar $x_i = n_i / n$, donde n es el número total de moles del sistema, es posible escribir

$$\frac{\partial x_i}{\partial n_i} = \frac{1}{n} - \frac{n_i}{n^2} = \frac{1}{n}(1 - x_i) \tag{c}$$

y, por otra parte, de (a) se deduce que

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial x_i} = RT\frac{1}{x_i} \tag{d}$$

Al expresar de forma conjunta (b), (c) y (d), se llega al resultado

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial n_i} = RT\frac{1 - x_i}{n x_i} > 0 \tag{e}$$

ya que para cualquier mezcla $0 < x_i < 1$. Por consiguiente, una mezcla ideal es termodinámicamente estable para todas sus composiciones.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBERTY, R. A., «Use of Legendre Transforms in Chemical Thermodynamics», *Pure Appl. Chem.*, **73**, 1349–1380 (2001).

APOSTOL, T. M., *Análisis Matemático*, Reverté, Barcelona (1960).

ARFKEN, G., *Mathematical Methods for Physicists*, Academic Press, Nueva York (1985).

BERMAN, R., «The diamond-graphite equilibrium calculation: the influence of a recent determination of the Gibbs energy difference», *Solid State Commun*. **99**, 35-37 (1996).

BIEL, J., *Curso sobre el formalismo y los métodos de la termodinámica*, Reverté, Barcelona (1998).

BUCHDAHL, H.A., «On the Principle of Carathéodory», *Am. J. Phys.* **17**, 41-43 (1949).

BUCHDAHL, H. A.,«On the Theorem of Carathéodory», *Am. J. Phys.* **17**, 44-46 (1949).

CALLEN, H.B., *Thermodynamics*, John Wiley, Nueva York (1960). Versión española *Termodinámica,* Editorial AC, Madrid (1981).

CARNOT, S., *Reflexions sur la puissance motrice du feu* (Edición crítica de R. Fox). Librairie Philosophique J. Vrin. París (1978).

CRAWFORD, F. H., «Jacobian Methods in Thermodynamics», *Am. J. Phys.* **17**, 1-5 (1949).

CRIADO-SANCHO, M., *Curso práctico de Termodinámica*, UNED, Madrid (2001).

CRIADO-SANCHO, M. y CASAS-VÁZQUEZ, J., *Termodinámica Química y de los Procesos Irreversibles* (2ª Ed.), Pearson, Madrid (2004).

CHANDRASEKHAR, S., *An Introduction to the Study of Stellar Structure*, (págs. 11-37) Dover, Nueva York (1958).

CHILOV, G., *Analyse Mathématique. Fonctions de Plusieurs Variables Réelles,* MIR, Moscú (1975).

DAVID, C.W., «An Elementary Discussion of Chemical Equilibrium», *J. Chem. Ed.* **65**, 407-409 (1988).

EBELING, W. y HOFFMAN, D., «The Berlin School of Thermodynamics founded by Helmholtz and Clausius», *Eur. J. Phys.* **12**, 1-9 (1991).

EDDINGTON, A. S. *The nature of the physical world*. Cambridge University Press, Cambridge (1928).

EHRLICH, P., «The concept of temperature and its dependence on the laws of thermodynamics», *Am. J. Phys.* **49**, 622-632 (1981).

FOWLER, R. H. y Guggenheim, E.A., *Statistical Thermodynamics*, Cambridge University Press, Nueva York (1939).

GERHARTL, F. J., «The A + B $\rightleftarrows$ C of Chemical Thermodynamics», *J. Chem. Ed.* **71**, 539-548 (1994).

GLASS, S. V. y DEKOCK, R. L., « A Mechanical Analogue for Chemical Potential, Extent of Reaction, and the Gibbs Energy» *J. Chem. Ed.* **75**, 190-193 (1998).

GUTZOW, I. y SCHMELZER, J.P., «The Third Principle of thermodynamics and the zero-point entropy of glasses: History and new developments», *J. Non-Crystalline Solids*, **355**, 581-594 (2009).

HELRICH, C.S., *Modern Thermodynamics with Statistical Mechanics, Springer*, Berlín (2009).

HILL, T. L., *Statistical Mechanics. Principles and Selected Applications*, McGraw-Hill, Nueva York (1956).

HILL, T. L., *Introduction to Statistical Mechanics*, Addison-Wesley, Reading (Massachusetts) (1960).

HOME, D., «Concept of temperature without the zero law», *Am. J. Phys.* **45**, 1203-1205 (1977).

JONES W. M. y GIAUQUE, W. F., «The Entropy of Nitromethane. Heat Capacity of Solid and Liquid. Vapor Pressure, Heats of Fusion and Vaporization», *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 983–987 (1947).

KESTIN, J., *The Second Law of Thermodynamics*, Dowden, Hutchinson and Ross, Stroudsburg, Pensilvania (1976).

KIRKWOOD, J. G. y OPPENHEIM, I., *Chemical Thermodynamics*, McGraw-Hill, Nueva York (1961).

KLOTZ, I. M. y ROSENBERG, R. M., *Termodinámica Química*, Editorial AC, Madrid (1977).

LEBON, G., Jou, D. y Casas-Vázquez, J., *Understanding Non-equilibrium Thermodynamics*, Springer, Berlin (2008).

LEWIS, G. N. y RANDALL, M. (Revisión de Pitzer, K.S. y Brewer, L.) *Thermodynamics*, Mc Graw-Hill, Nueva York (1961).

MACDONALD, J. J.,«Equilibrium, Free Energy, and Entropy», *J. Chem. Ed.* **67**, 380-382 (1990).

MCQUARRIE, D. A., *Statistical Mechanics*, Harper and Row, Nueva York (1976).

MCGLASHAN, M. L., *Chemical Thermodynamics*, Academic Press, Londres (1979).

PERRY, R.H. y CHILTON, C.H., *Chemical Engineers' Handbook*, McGraw-Hill, Nueva York (1973).

RAMAN, V. V., «Evolution of the Second Law of Thermodynamics», *J. Chem. Ed.* **47**, 331-337 (1970).

REDLICH, O., «The So-Called Zeroth Law of Thermodynamics», *J. Chem. Ed.* **47**, 740-741 (1970).

REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M. y SHERWOOD, T. K., *The properties of gases and liquids*, McGraw-Hill, Nueva York (1977).

ROOT, D. H.; HASSELTON Jr., H.T. y I-MING CHOU, «An Alternative Method for the Reduction of Thermodynamic Derivatives», *J. Chem. Ed.* **71**, 303-306 (1994).

SESÉ-SÁNCHEZ, L. M. y CRIADO-SANCHO, M., *Termodinámica Química molecular*, UNED, Madrid (1990).

SHILOV, G. E., *Linear Algebra*, Dover, Nueva York (1977).

SPENCER, J. N., «ΔG and $\partial G / \partial \zeta$», *J. Chem. Ed.* **51**, 577-579 (1974); *J. Chem. Ed.* **76**, 1188 (1999).

Toikka, A. M. y Jenkins, J. D., «Conditions of thermodynamic equilibrium and stability as a basis for the practical calculation of vapor-liquid equilibria», *Chem. Eng. Journal* **89**, 1-27 (2002).

Treptow, R. S., «Free Energy versus Extent of Reaction», *J. Chem. Ed.* **73**, 51-54 (1996).

Wagman, D. D.; Evans W. E.; Parker, V. B.; Schumm, R. H.; Halow, I.; Bailey, S. M.; Churney, K. L. y Nuttall, R. L., «The NBS tables of chemical thermodynamic properties», *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **11** (2), (1982).

Weiss, R. F., «Carbon dioxide in water and seawater: the solubility of non-ideal gas», *Marine Chemistry* **2**, 203-215 (1974).

Weiss, V. C., «The uniqueness of Clausius' integrating factor», *Am. J. Phys.* **74**, 699-705 (2006).

Wilks, G., *The Third Law of Thermodynamics*, Oxford University Press, Nueva York (1961).

Wood, S. E. y Battino, R., *Thermodynamics of Chemical Systems*, Cambridge, Nueva York (1990).

Texto destinado al Grado en Química, adaptado a los criterios del Espacio Europeo de Educación Superior (EEES). Contiene los temas de Termodinámica imprescindibles en la formación de un químico, presentados de forma concisa, sin renunciar por ello al rigor. Mediante ejercicios resueltos permite al lector abordar problemas con un grado de realismo elevado. Asimismo, incorpora una bibliografía extensa que remite a referencias fundamentales.

Manuel Criado-Sancho es catedrático de Química Física y profesor emérito en la UNED. Ha sido profesor de la Universidad Complutense (1970-75) y técnico superior de la JEN. Ha efectuado diversas estancias en la Université de Paris-Sud, y desde 1990 es colaborador del Departamento de Física de la UAB. Autor de diez libros de Termodinámica. Ha recibido el Premio a Materiales Didácticos de la UNED en 1993 y el accésit a ese mismo premio en 2003.

José Casas-Vázquez es catedrático de Física de la Materia Condensada en la Universidad Autónoma de Barcelona. Ha desarrollado una dilatada labor docente e investigadora, especialmente relacionada con la Termodinámica de los procesos irreversibles. Es miembro de la Accademia Peloritana de Messina y de la Real Academia Sevillana de Ciencias. Ha recibido el Premio Ciutat de Barcelona en la modalidad de Ciencia (1993).

David Jout es catedrático de Física de la Materia Condensada en la Universidad Autónoma de Barcelona. Es miembro correspondiente de la Real Academia de Ciencias Exactas Físicas y Naturales, de la Accademia Peloritana de Messina, del Institut d'Estudis Catalans y de la Reial Academia de Doctors. Ha obtenido, entre otros, el Premio Rey Juan Carlos I (1986), la medalla Narcís Monturiol (1991) y el Premio Ciutat de Barcelona (1993).

UNED Editorial

Juan del Rosal, 14
28040 MADRID
Tel. Dirección Editorial: 913 987 521